

Карбонилы металлов подгруппы железа в реакциях с функционально замещенными олефинами

Л.В.Рыбин, М.И.Рыбинская

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085*

Обзор включает результаты исследований реакций карбониллов Fe, Ru и Os с функционально замещенными олефинами, поведение которых существенно отличается от поведения простых олефинов. Такие исследования позволили создать новое направление в химии олефиновых комплексов. Развитие этой области привело к синтезу неизвестных ранее моно- и полиядерных комплексов, а также к обнаружению необычных перегруппировок комплексных соединений. Реакции карбониллов железа отличаются от реакций карбониллов рутения и осмия. В последнем случае ненасыщенные лиганды повышают свою гаптовость и оказываются способными к реализации весьма неожиданных структур. В настоящем обзоре обобщены преимущественно результаты работ авторов, которые внесли существенный вклад в развитие этой области.

Библиография – 73 ссылки.

Оглавление

I. Введение	680
II. η^2 -Олефиновые карбонилжелезные комплексы. Синтез и свойства.	681
III. Реакции карбонильных комплексов рутения и осмия с функционально замещенными олефинами	687

I. Введение

η^2 -Олефиновые комплексы занимают особое положение в химии металлоорганических соединений переходных металлов как простейшие соединения с π -связью металл–органический лиганд. Они послужили моделью для разработки теории π -комплексной связи. Кроме того, они являются ключевыми интермедиатами при каталитических превращениях олефинов на соединениях переходных металлов. Исследования таких комплексов способствовали развитию представлений о механизме каталитического гидрирования, изомеризации, карбонилирования, олиго- и полимеризации олефинов. Поэтому химия олефиновых комплексов уже многие годы привлекает внимание исследователей. Однако основное внимание сосредотачивалось на изучении свойств комплексов с этиленом и его гомологами и в меньшей степени на изучении комплексов с функционально замещенными олефинами.

В течение ряда лет мы проводили систематические исследования термических реакций карбониллов железа с функционально замещенными олефинами $\text{XCH}=\text{CHY}$ и выяснили, что электронная природа заместителей существенным обра-

зом влияет на ход реакций и образование комплексов $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-олефин})$.

Проведенные исследования также показали, что координация олефина с $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -группировкой повышает электронную плотность на двойной связи и соседних с ней функциональных группах. Химические превращения этих групп в комплексах были с успехом использованы для перехода от η^2 -олефиновых соединений к η^3 -аллильным или η^3 -элементараллильным, что позволило разработать методы синтеза неизвестных ранее железоорганических соединений, а также обнаружить и изучить новые типы гаптотропных перегруппировок.

С целью создания общей картины для всех металлов подгруппы железа мы включили в реакции с функционально замещенными олефинами также карбонилы рутения и осмия. В результате было найдено, что в отличие от карбониллов железа, легко образующих моноядерные комплексы $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-олефин})$, менее реакционноспособные карбонилы рутения и осмия реагируют с α,β -непредельными кетонами и сложными эфирами в жестких термических условиях с образованием полиядерных соединений. При этом реакции протекают неселективно и приводят часто к многокомпонентным и трудноразделимым смесям. Расшифровка структуры образующихся комплексов оказывается весьма полезной, поскольку проливает свет на возможности координации органическим лигандом полиметаллического фрагмента. Лиганд, находясь в сфере полиядерного фрагмента, не только повышает свою гаптовость по сравнению с моноядерными комплексами, но и оказывается способным к реализации различных и часто весьма неожиданных структур.

Полученные сведения представляют интерес для понимания механизма катализа на кластерах и, что особенно важно, гетерогенного катализа на металлических поверхностях.

Л.В.Рыбин. Доктор химических наук, профессор, заместитель заведующего лабораторией π -комплексов переходных металлов ИНЭОС РАН. Исследования в области химии соединений переходных металлов с функционально замещенными органическими лигандами. Телефон 135 – 9367

М.И.Рыбинская. Доктор химических наук, профессор, заведующая той же лабораторией. Исследования в области химии π -комплексов переходных металлов VI – VIII групп.

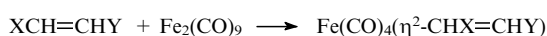
Дата поступления 15 апреля 1993 г.

II. η^2 -Олефиновые карбонилжелезные комплексы. Синтез и свойства.

1. Взаимодействие карбониллов железа с замещенными олефинами

В реакциях с карбонилами железа в качестве моно- и дизамещенных олефинов использовались β -замещенные непредельные кетоны, кислоты и их производные,^{3–17} а также винильные соединения переходных металлов, кремния и германия:^{18–29} $\text{XCH}=\text{CHY}$, где X и(или) Y = COR, COOH, COOR, COCl, COF, CONRR', C(=NR)OEt, C⁺(OEt)NR₂, CONHNHR, CONRNR'CO, CON⁺N⁺R₃, Cl, I, SPh, SO₂R, NR₂, NO₂, CF₃, SiRR'R'', GeRR', CpFeC₅H₄, Fe(CO)₂Cp, W(CO)₃Cp, Re(CO)₅ и др.

Большинство этих моно- и дизамещенных олефинов образуют η^2 -олефиновые комплексы

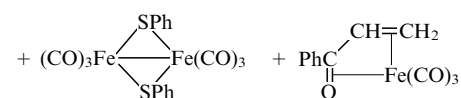
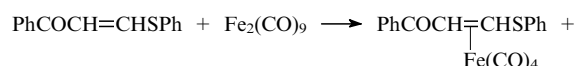
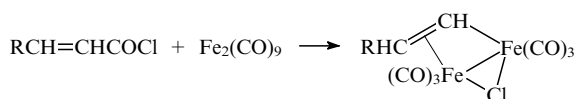


В некоторых случаях заместители у двойной связи могут существенным образом влиять на направление этих реакций и природу образующихся продуктов. Было установлено,⁸ что в зависимости от электронных эффектов заместителей X непредельные кетоны $\text{RCOCH}=\text{CHX}$ могут давать качественно различные результаты в реакциях с карбонилами железа. Когда заместитель X сильная электронодонорная группа, например аминогруппа, π -комплекс не образуется. Когда у двойной связи стоят две сильные электроноакцепторные группы, как например, в β -нитровинилкетоне, реакция с карбонилами железа протекает весьма энергично, но образуется полимерный продукт. Винилкетоны, имеющие заместители с менее сильными донорными или акцепторными свойствами (X = Cl, H, COOR и др.), образуют олефиновые комплексы.

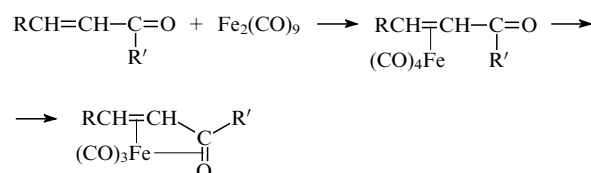
Такие различия определяются разностью энергий низшей вакантной π^* -орбитали олефина и $3d, 4s$ -орбиталей железа. Согласно данным расчета,⁸ наиболее высоко лежит вакантная π^* -орбиталь у аминовинилкетона. Поэтому для него маловероятно образование π -комплекса. Наиболее низко она расположена у нитровинилкетона и в этом случае возможен полный перенос электрона от металла на лиганд с последующей полимеризацией лиганда.

Энергия π^* -орбитали β -хлорвинилкетона занимает промежуточное положение, которое обеспечивает достаточную обратную подачу электронов с металла на лиганд и, следовательно, делает возможным образование стабильной π -связи.

Некоторые заместители осложняют синтез η^2 -олефиновых комплексов, участвуя в реакциях с карбонилами железа, например,^{14, 30}

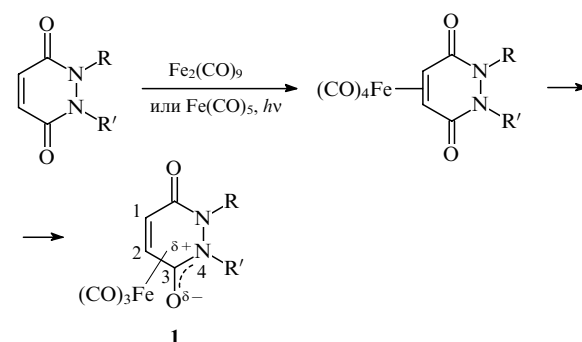


Если замещенные олефины содержат гетеродиеновую систему связей, то возможно образование гетеродиеновых трикарбонильных комплексов в результате $\eta^2 \rightarrow \eta^4$ -перехода первоначальных η^2 -олефиновых комплексов.^{5–9, 11, 31}



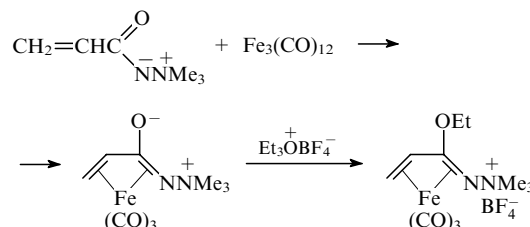
$\eta^2 \rightarrow \eta^4$ -Переходы такого типа наблюдали и другие исследователи.^{32–34}

При изучении реакций амидов непредельных кислот и родственных соединений с карбонилами железа впервые была показана возможность координации металла по амидному фрагменту в непредельном лиганде.¹⁵ Однозначно это было установлено при исследовании реакций циклических гидразидов малеиновой кислоты с карбонилами железа.¹⁷



Строение η^4 -комплексов **1** установлено рентгеноструктурным анализом. Атом железа в комплексе **1** связан с четырьмя соседними атомами цикла C(1), C(2), C(3), N(4), т.е. малеингидразид можно рассматривать как азиdienовый лиганд.

Устойчивый η^4 -комплекс азиdienового типа удалось также получить и для соединения с открытой цепью, а именно, для аминокимида акриловой кислоты.¹⁵



При взаимодействии самих амидов непредельных кислот с карбонилами железа наряду с главными продуктами – комплексами $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-RCH}=\text{CHCONR}'\text{R}'')$, – образуются весьма неустойчивые трикарбонилжелезные соединения, которые удалось охарактеризовать только с помощью ИК-спектров. Основываясь на аналогии между непредельными амидами и гидразидами малеиновой кислоты и аминокимидом акриловой кислоты, можно предположить, что неустойчивые $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -комплексы непредельных амидов также имеют η^4 -азиdienовую структуру. Это предположение согласуется с результатами расчета.¹⁵

2. Изменение свойств замещенных олефинов при π -координации с нульвалентным железом

Координация с карбонилжелезной группой приводит к существенным изменениям электронного состояния, структурных параметров и реакционной способности функционально замещенного η^2 -олефинового лиганда.

Рентгеноструктурное исследование³⁵ комплекса $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-PhCOCH}=\text{CHCOPh})$ показало существенное удлинение координированной двойной связи до 1.47 Å и

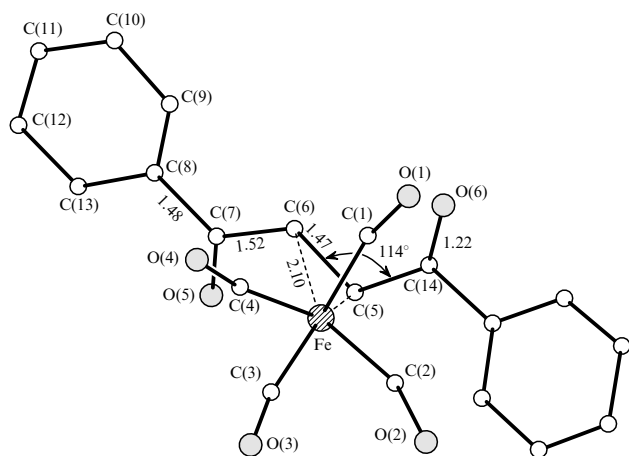
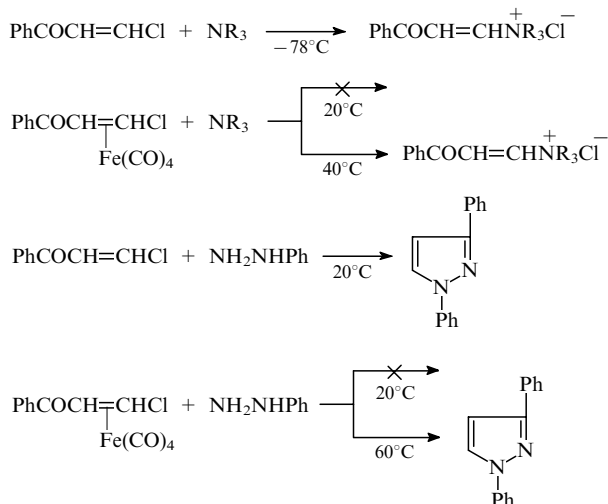


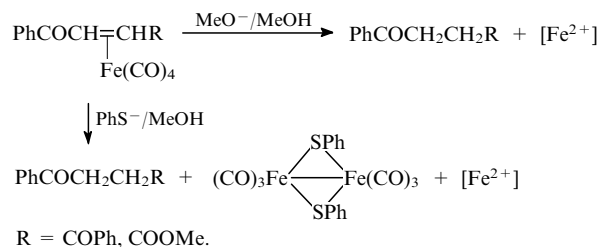
Рис. 1. Строение молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-PhCOCH=CHCOPh})$

уменьшение валентных углов у олефиновых атомов углерода на $5-6^\circ$ (рис. 1). Эти структурные изменения указывают на снижение порядка двойной связи и частичную sp^2-sp^3 -гибридизацию олефиновых атомов углерода, что, вероятно, является результатом существенной обратной подачи электронов с металла на лиганд в таких комплексах. К аналогичному выводу можно прийти, анализируя спектральные данные для комплексов $\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-XCH=CHY})$.

Такие изменения отражаются на химических свойствах олефинового лиганда и проявляются в снижении электрофильности двойной связи и функциональных групп в лиганде. Например, известно, что β -хлорвинилкетоны легко вступают в реакции с азотистыми основаниями,^{36,37} однако их $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -комплексы в мягких условиях устойчивы к действию этих нуклеофилов, и лишь при нагревании происходит разрыв связи железо—олефин.¹⁶

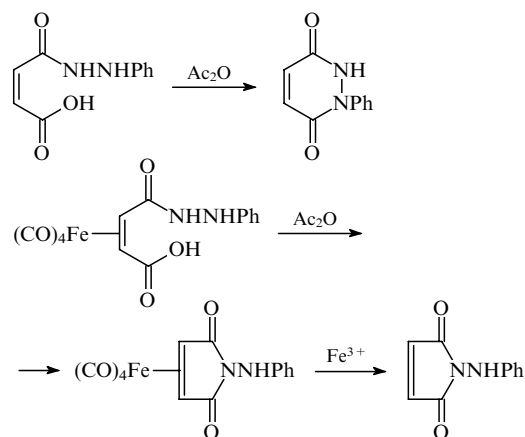


Обнаружено расщепление π -связи с восстановлением неперделного лиганда при действии анионных нуклеофилов на устойчивые олефиновые комплексы.^{30,31}



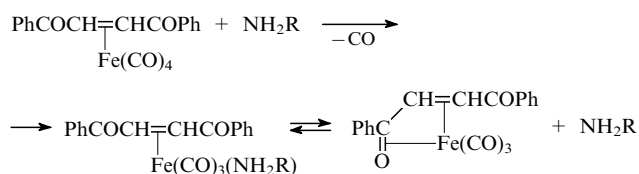
Свободные β -замещенные винилкетоны в этих условиях присоединяют нуклеофилы.³⁸

Изменение химических свойств неперделного лиганда при координации с $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -группой проявляется в реакции циклизации β -карбоксиякрилоилгидразинов: в случае свободного замещения олефина образуются шестичленные циклы, а в случае его $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -комплекса — пятичленные циклы.¹⁶



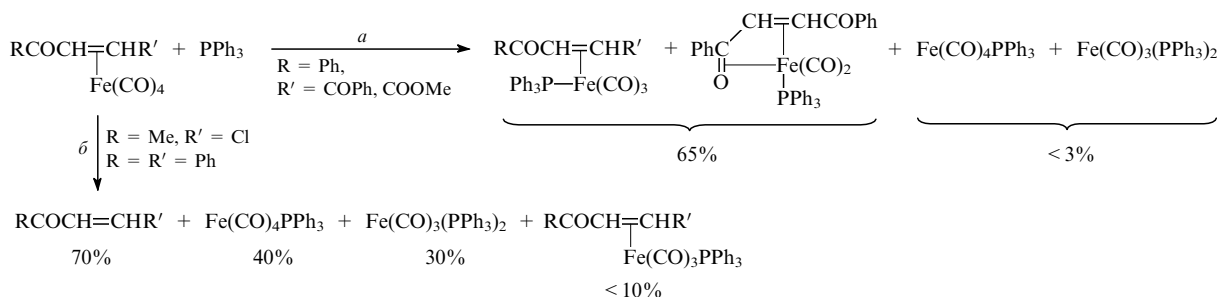
Это обстоятельство было использовано в синтетических целях для получения замещенных маленимидов.

Кроме того, для комплексов замещенных олефинов характерны реакции, обусловленные наличием карбонилжелезной группы, например, реакции замещения CO-лигандов при сохранении связи металл—олефин.³⁹



Реакции с трифенилфосфином могут быть использованы для сравнительной характеристики прочности связей $\text{Fe}-\text{CO}$ и $\text{Fe}-\text{олефин}$. Было показано, что усиление электроноакцепторных свойств олефина и, следовательно, увеличение прочности π -связи, меняет направление реакций замещения.¹⁰ Так, при взаимодействии комплексов α,β -дифензилоил-

Схема 1



этилена и метилового эфира β -бензоилакриловой кислоты с PPh_3 образуются в основном продукты замещения CO-лиганда (схема 1, путь *a*), тогда как при действии фосфина на менее прочные комплексы халкона и метил- β -хлорвинилкетона происходит преимущественное замещение неопредельного лиганда (схема 1, путь *b*).

3. Реализация олефиновых, аллильных и элементарноаллильных структур в карбонилжелезных комплексах. Гаптотропные перегруппировки

При изучении комплексов с замещенными олефинами важным является вопрос о взаимодействии металла с заместителями. Можно представить себе два предельных случая: комплексы η^2 -олефинового типа **A**, в которых отсутствует такое взаимодействие, и комплексы **B**, в которых металл связан с заместителем.

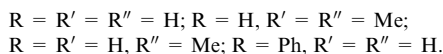
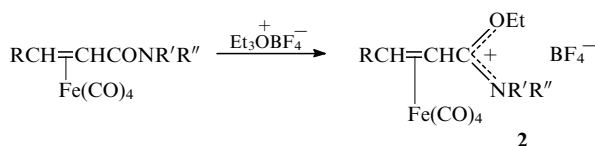


В общем случае комплексы **B** могут быть отнесены к η^3 -аллильному типу, если металл связан с X через атом углерода, или к η^3 -элементарноаллильному типу, если связь металла с заместителем X осуществляется через атом, отличный от углерода.

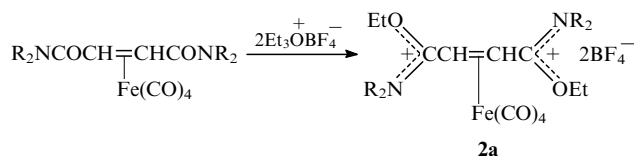
Вопрос реализации олефиновых и аллильных структур был исследован на комплексах, содержащих положительно заряженный заместитель у двойной связи. Предполагалось, что степень делокализации заряда может существенным образом влиять на структуру таких соединений.

а. Олефиновые комплексы

Синтез олефиновых комплексов с положительно заряженным заместителем в лиганде был осуществлен этилированием амидной группы в тетракарбонилжелезных комплексах амидов неопредельных кислот.^{40–42}



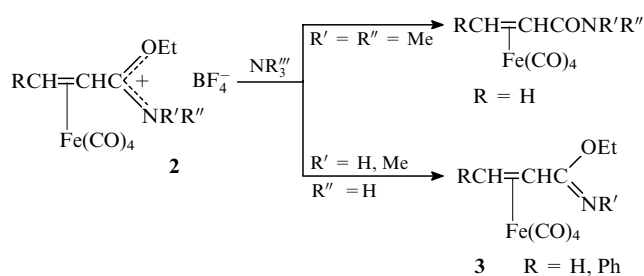
В случае амидов двухосновных кислот получены дикатронные комплексы



Комплексы **2** имеют η^2 -олефиновую структуру. Сигнал α -углерода в спектрах ЯМР ^{13}C существенно сдвинут в низкое поле ($\delta \approx 180$ м.д.) по сравнению с сигналами олефиновых атомов углерода ($\delta = 130–140$ м.д.), т.е. в область, характерную для карбокатионов.

Комплексы **2** были первыми олефиновыми комплексами с положительно заряженным заместителем.

Реакции комплексов **2** с аминами протекают с сохранением связей $\text{Fe}-\text{C}$ (олефин) и $\text{Fe}-\text{C}$ (карбонил), чем принципиально отличаются от рассмотренных ранее реакций нейтральных олефиновых комплексов железа. Третичные амины являются деалкилирующими или депротонирующими агентами.



Депротонирование имидатной группы η^2 -лиганда в комплексах **2** – метод синтеза комплексов иминоэфиров неопредельных кислот **3**. Эти комплексы не удается получить непосредственно из иминоэфиров и карбонилы железа, в то время как координация с $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -группой стабилизирует неустойчивые акрилиминоэфиры.

При реакциях комплексов иминоэфиров и их солей с первичными и вторичными аминами образуются биполярные хелатные олефинкарбамилатные комплексы **4**.^{40, 41, 49}

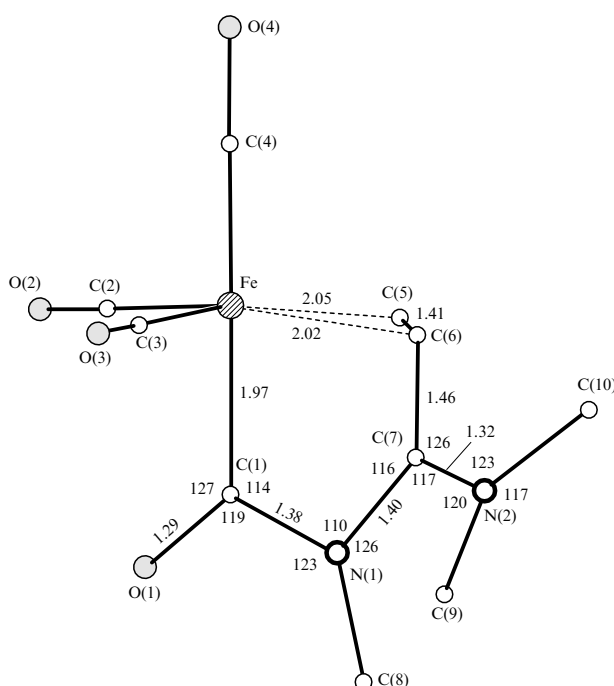
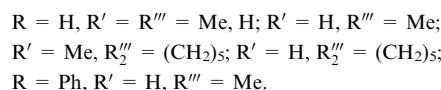
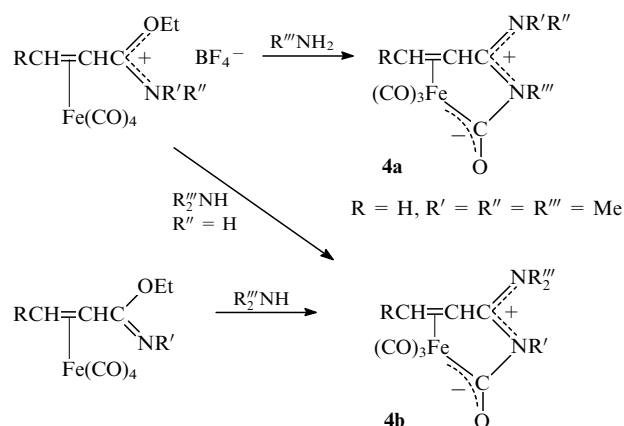
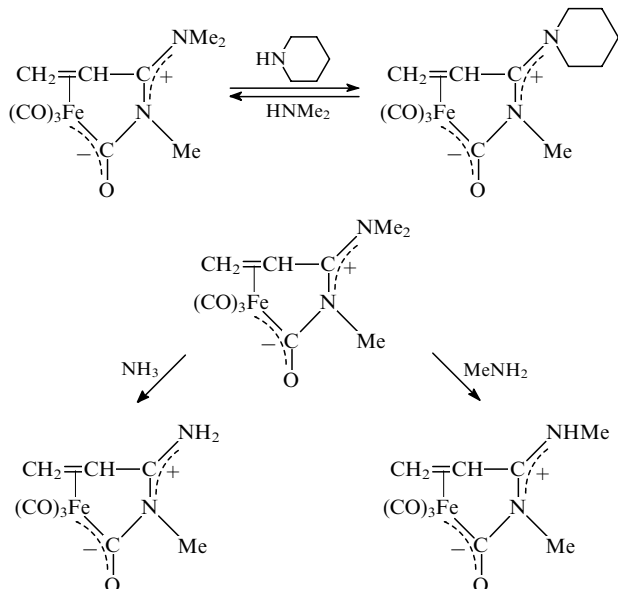


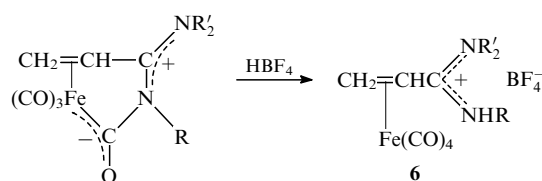
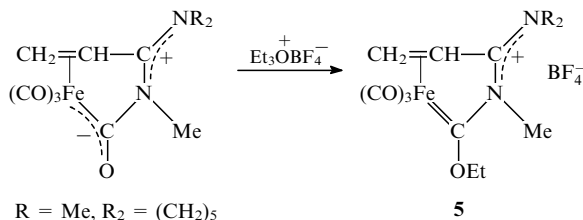
Рис. 2. Строение молекулы **4** ($R = H, R' = R'' = R''' = \text{Me}$)

Строение хелатных комплексов **4** установлено рентгено-структурным исследованием (рис. 2).^{40, 44}

В соответствии с биполярной структурой комплексы **4** вступают в реакции как с нуклеофильными, так и с электрофильными реагентами. В синтетическом плане важны реакции переаминирования, которые позволяют перейти от более доступного комплекса к другим, менее доступным.⁴³



Реакции с электрофильными реагентами, например с катионом триэтилоксония и кислотами, приводят к новым олефиновым комплексам с α -катионным центром^{40, 41, 43} – олефинкарбеновым **5** и акриламидиниевым **6**.

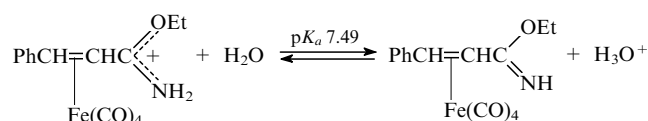
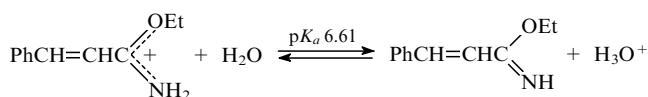


R = R' = Me; R = Me, R'₂ = (CH₂)₅;
R = H, R' = Me.

Рассмотрение особенностей строения комплексов **2–6** позволяет сделать вывод о том, что олефиновая структура без прямого взаимодействия металла с катионным центром реализуется в случаях, когда заряд делокализован в значительной степени за счет сильных электронодонорных заместителей, например, аминогрупп.

Количественная оценка стабилизирующего эффекта Fe(CO)₄-группы в олефиновых комплексах с катионным центром выполнена путем измерения и сравнения величины pK_a этилимидата коричной кислоты и соответствующего тетракарбонилжелезного комплекса.⁴⁵

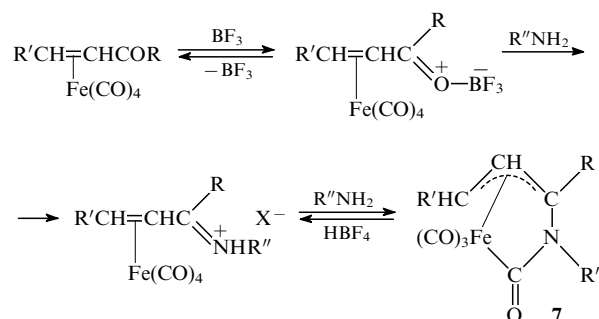
Сравнение величин pK_a указывает на весьма сильный электронодонорный эффект Fe(CO)₄-группы, который с избытком компенсирует потерю сопряжения в результате π -координации.



б. Аллильные комплексы.

$\eta^3:\eta^1 \rightleftharpoons \eta^2$ -Таутомерия и $\eta^2 \rightarrow \eta^1(N)$ -перегруппировка

Замена сильной электронодонорной аминогруппы у катионного центра в олефинкарбамилатных комплексах **4** на менее донорную группу – алкильную или арильную, – приводит к изменению их структуры, а именно, к переходу в соединения аллильного типа. Синтез таких соединений осуществлен исходя из Fe(CO)₄-комплексов непердельных кетон и коричневого альдегида через их аддукты с BF₃ и последующую реакцию с аминами.^{39, 46, 47}



R = Me, Et, *n*-Bu, *i*-Pr, *t*-Bu, H;

R' = Ph, PhCO, H;

R'' = H, Me, Et, *i*-Pr, *n*-Bu, *t*-Bu, *n*-C₆H₁₃, *cyclo*-C₆H₁₁, CH₂Ph.

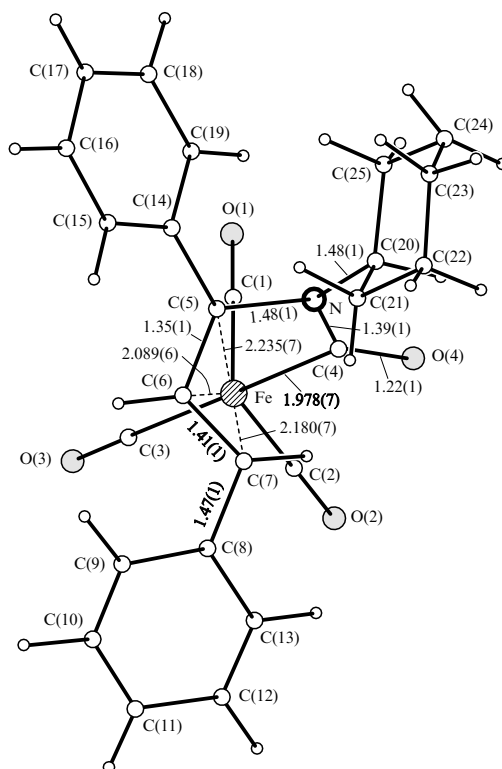


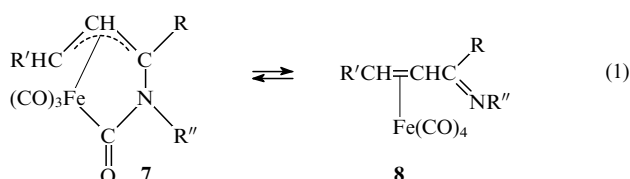
Рис. 3. Строение молекулы **7** (R = R' = Ph, R'' = *cyclo*-C₆H₁₁)

Таблица 1. Термодинамические параметры равновесия $7 \rightleftharpoons 8$ ($R = \text{Me}$, $R' = \text{Ph}$, $R'' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$)

Растворитель	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹	ΔG , кДж·моль ⁻¹		
			295 К	250 К	210 К
Гексан	11.8	49.5	-2.8	-0.6	1.4
Гексан-CH ₂ Cl ₂ (96:4)	20.3	72.8	-1.2	2.1	—

Строение хелатных $\eta^3:\eta^1$ -аллилкарбамоильных комплексов **7** в твердом состоянии установлено рентгеноструктурным исследованием (рис. 3).^{46,48}

В растворах комплексы **7** обратимо перегруппировываются в изомерные η^2 -олефиновые комплексы **8**.^{12,41,47}



В ИК-спектрах комплекса **7** при $R = \text{Me}$ или $n\text{-Alk}$, $R' = \text{Ph}$ или H и $R'' = \text{Me}$, Et , $i\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, CH_2Ph в неполярных растворителях, например в гексане, наблюдаются не только три полосы $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, относящиеся к аллилкарбамоильной форме (~ 2065 , 2010 и 1990 см^{-1}), но и дополнительные полосы (~ 2085 , 2020 , 2010 и 1985 см^{-1}), положение и относительная интенсивность которых свидетельствуют о наличии в молекуле комплекса $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -группы, η^2 -связанной с олефиновым лигандом.

Образование в растворе η^2 -олефиновых комплексов **8** подтверждается также данными спектров ЯМР. Так, равновесие (1) при $R = \text{Me}$, $R' = \text{H}$ и $R'' = i\text{-Pr}$ настолько смещено вправо, что в спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы только олефиновой формы ($\delta(\text{C}_{\text{олеф}}) = 148.97$ и 140.06 ; $\delta(\text{C}_\alpha) = 146.06$ м.д., циклопентан, 10°C). Доказательством появления в растворах η^2 -олефиновой формы **8** могут служить также спектры ПМР. Однако выделить комплекс **8** в индивидуальном виде не удалось.

С помощью ИК-спектроскопии количественно изучена зависимость положения равновесия от температуры, полярности растворителя и природы заместителей в лиганде.^{12,49}

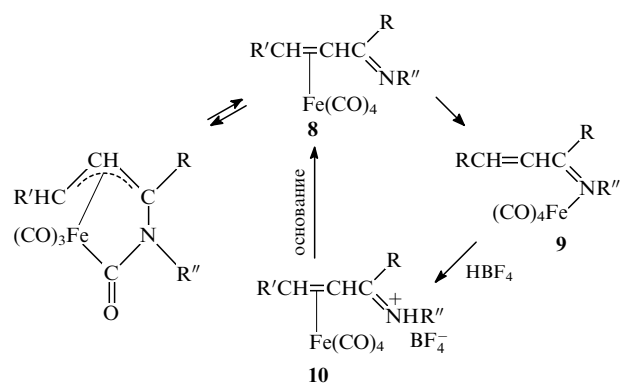
Термодинамические параметры обратимого перехода циклической аллильной формы в открытую олефиновую для комплекса с $R = \text{Me}$, $R' = \text{Ph}$, $R'' = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ представлены в табл. 1. С понижением температуры равновесие сдвигается в сторону образования хелатной формы. Положительное значение изменения энтропии, вероятно, объясняется переходом жесткой хелатной молекулы к более подвижной молекуле с открытой цепью. При переходе к более полярному растворителю относительная стабильность лучше сольватируемой хелатной формы также возрастает. Оценены нижняя граница константы скорости прямой реакции ($k > 2.3 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$) и соответствующая ей верхняя граница энергии активации ($\Delta G^\ddagger < 90\text{ кДж·моль}^{-1}$).

Термодинамические и кинетические параметры равновесной изомеризации хелатных аллилкарбамоильных комплексов в открытые олефиновые находятся в границах соответствующих шкал таутомерных превращений.⁵⁰ Такую изомеризацию можно рассматривать как первый пример кольчато-цепной валентной $\eta^3:\eta^1 \rightleftharpoons \eta^2$ -таутомерии. Особенность этого процесса заключается в том, что одновременно с раскрытием и замыканием кольца изменяются гапто-связывание металла с непредельным лигандом и формальная степень окисления металла.

Существенное влияние на положение равновесия оказывают стерические требования заместителей R у α -углеродного атома и R'' у атома азота.¹² Увеличение объема

заместителя R приводит к резкому сдвигу равновесия в сторону циклической формы. Следствием увеличения объема заместителей R'' у атома азота является меньший сдвиг в противоположную сторону.

η^2 -Олефиновые комплексы **8**, образующиеся в результате таутомерии, способны далее перегруппировываться в $\eta^1(\text{N})$ -комплексы **9**.⁵¹

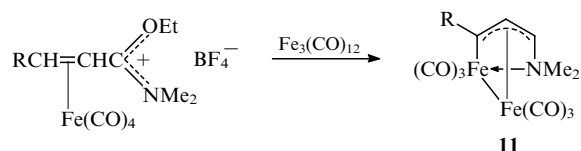


$R = \text{H}$, $R'' = \text{Me}$, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, Ph ; $R = \text{Me}$, $R'' = \text{Me}$, Et ;
 $R = \text{Et}$, $n\text{-Bu}$, $R'' = \text{Me}$, Et , $n\text{-Bu}$; $R = \text{Ph}$, $t\text{-Bu}$, $R'' = \text{H}$.

Такая $\eta^2 \rightarrow \eta^1(\text{N})$ -перегруппировка имеет место, когда заместители R и R'' — небольшие алкильные группы или один из них водород. Скорость такой перегруппировки значительно ниже, чем скорость таутомерных превращений. Наиболее быстро перегруппировываются комплексы с $R = \text{H}$. Обратная $\eta^1(\text{N}) \rightarrow \eta^2$ -перегруппировка происходит при протонировании комплексов **9**. Депротонирование образующихся η^2 -комплексов **10** вновь открывает путь к $\eta^3:\eta^1 \rightleftharpoons \eta^2$ -таутомерии и $\eta^1(\text{N}) \rightarrow \eta^2$ -перегруппировке.

Изученные таутомерные превращения и перегруппировки характеризуются легкостью взаимных переходов различных типов комплексов с функционально замещенными непредельными лигандами.

Формально к гапто-переходу можно отнести также превращение акрилимидатных η^2 -комплексов **2** в биядерные η^3 -аминоаллильные† **11** при нагревании с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.^{42,52} Строение этих соединений установлено рентгеноструктурным анализом.⁵²

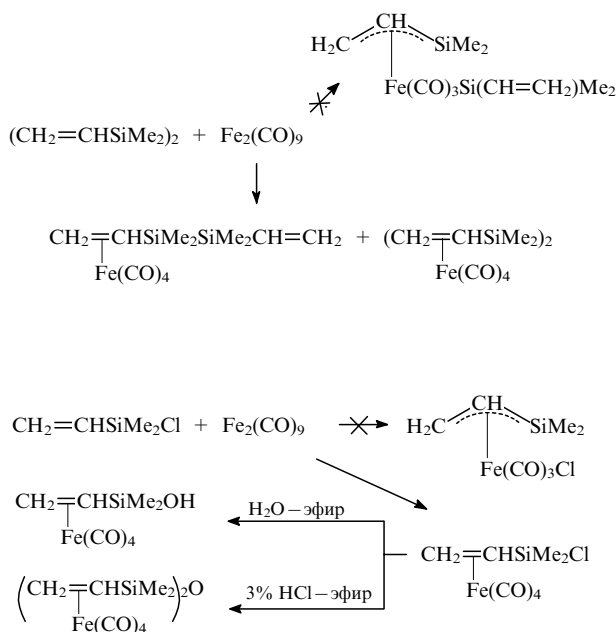


в. Олефиновые и элементараллильные комплексы

Особое место среди замещенных олефинов занимают σ -винильные производные элементов типа $\text{RCH}=\text{CHER}'_n$. Реакции таких соединений с карбонилами железа открывают

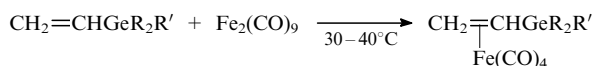
† Комплексы **11** можно также рассматривать как содержащие азаферрацикл, который η^4 -координируется с другим атомом железа своей феррадиеновой системой.

Из дивинилдисиланов или из винилхлорсилана получить η^3 -силааллильные комплексы не удалось.¹⁸



Отсутствие соединений силааллильного типа среди продуктов реакции, вероятно, объясняется тем, что стабилизация за счет π -комплексобразования с металлом не достаточна для образования устойчивых структур с кратными связями кремний—углерод.

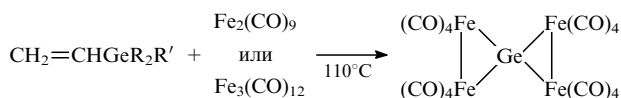
Реакции винилгерманов и дигерманов с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ также приводят к комплексам олефинового типа.²¹



$\text{R} = \text{R}' = \text{Et}, \text{CH}=\text{CH}_2$;

$\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2, \text{R}' = \text{Ge}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$.

Взаимодействие карбониллов железа с германиями, содержащими хотя бы одну винильную группу, в более жестких условиях приводит к отщеплению всех органических групп от германия и образованию железогерманиевого кластера.^{21, 22}



III. Реакции карбонильных комплексов рутения и осмия с функционально замещенными олефинами

Реакции карбонильных соединений рутения и осмия с замещенными олефинами менее исследованы, чем реакции их железных аналогов. Основная причина медленного развития этой области заключается, по-видимому, не только в высокой стоимости соединений этих металлов, но и в специфике поведения их наиболее доступных карбониллов $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$, химические свойства которых определяются более высокой прочностью связей $\text{M}-\text{M}$ и $\text{M}-\text{CO}$ в них по сравнению с карбонилами железа (табл. 2).⁵⁶

Первоначально образующиеся продукты претерпевают в жестких термических условиях дальнейшие превращения. В результате получаются часто трудно разделяемые смеси комплексов. Металлический каркас M_3 в этих реакциях либо

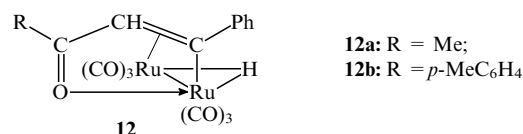
Таблица 2. Энтальпии связей в карбонилах $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ (в кДж·моль⁻¹)

Связь	Fe	Ru	Os
$\text{M}-\text{M}$	80.37	117.2	130.2
$\text{M}-\text{CO}$	117.6	172.5	191.7

сохраняется, либо даже увеличивается, а ненасыщенные углеводороды дегидрируются и окислительно присоединяются к металлу с образованием структур с аллильными, алленильными, алкиновыми и винилиденовыми лигандами.⁵⁷

Трехъядерные карбонилы рутения и осмия реагируют с олефинами также в фотохимических условиях. При УФ-облучении происходит разрыв связей $\text{M}-\text{M}$ и образование η^2 -олефиновых моноядерных комплексов,⁵⁸⁻⁶⁰ подобных уже рассмотренным η^2 -олефиновым комплексам железа.

Картина еще более усложняется при введении в молекулу олефина функциональных заместителей. Исследование термических реакций $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) с органическими ненасыщенными карбонильными соединениями показало, что возможны различные способы координации таких систем с полиядерным фрагментом. Так, при взаимодействии непредельных кетонов $\text{PhCH}=\text{CHCOR}$ ($\text{R} = \text{Me}, p\text{-MeC}_6\text{H}_4$) с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в кипящих углеводородах (гексан, бензол, гептан) в качестве основных продуктов образуются биядерные комплексы **12**.⁶¹



Строение комплекса **12a** установлено рентгеноструктурным исследованием. Ранее этот комплекс был получен при реакции бензилиденацетона с моноядерным (η^4 -циклоокта-1,5-диен)трикарбонилрутением.⁶² Атомы рутения в **12a** соединены связью металл—металл, μ -гидридным лигандом и потерявшим один атом водорода еноновым лигандом. Последний хелатирует один атом Ru β -углеродным атомом

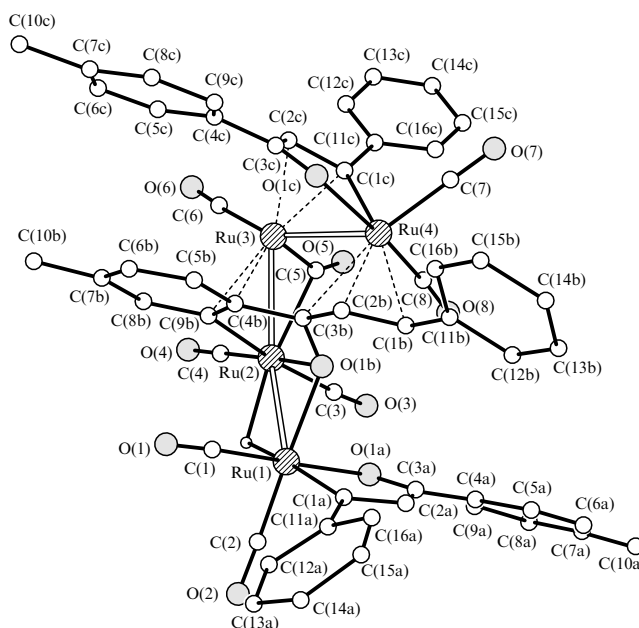
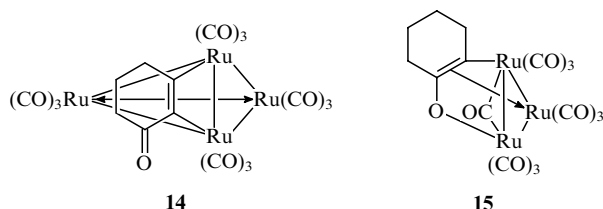


Рис. 5. Строение молекулы **13**

(σ -связь) и кетонным кислородом (n -донорная связь). Другой атом рутения координирован с этим лигандом по η^2 -типу.

Кроме комплексов **12** при взаимодействии $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ с $\text{PhCH}=\text{CHCOR}$ образуется еще ряд комплексов. Структура одного из них, а именно комплекса **13**, определена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 5).⁶¹ Молекула **13** включает цепь из четырех атомов рутения и три органических лиганда. Один крайний лиганд $\text{PhC}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{Me}$ хелатирует атом $\text{Ru}(1)$ β -углеродным атомом (σ -связь) и атомом кислорода кетогруппы (n -донорная связь), образуя пятичленный металлацикл. Другой такой же лиганд хелатирует атом $\text{Ru}(4)$ по σ -C и σ -O-типам, а также связан с $\text{Ru}(3)$ через двойную C=C-связь по η^2 -типу.

Центральный лиганд является μ^4 -мостиком между всеми атомами рутения и связан с ними различным образом. Его оксадиеновый фрагмент превратился в оксалилльный, который по η^3 -типу связан с $\text{Ru}(4)$ и по σ -O-типу – с $\text{Ru}(1)$ и $\text{Ru}(2)$. Кроме того, $\text{Ru}(2)$ образует σ -связь с орто-углеродным атомом толильного заместителя, и $\text{Ru}(3)$ имеет π -олефиновую координацию с тем же заместителем. Таким образом, способы координации α,β -ненасыщенных кетонов в рутениевых кластерах весьма многообразны. Они в первую очередь зависят от структуры непредельного кетона. Так, при использовании циклогекс-2-ен-1-она в термической реакции с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ получены комплексы **14** и **15**.^{63, 64}



В комплексе **14** четыре атома рутения образуют конфигурацию «бабочки». Атомы металла «на концах крыльев» связаны по π -, а осевые атомы металла – по σ -типу с гидрированным циклогексеноном.

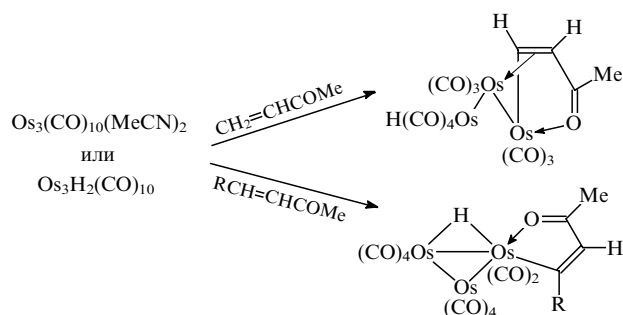
Интересные примеры многообразия способов связывания в рутениевых кластерах дают комплексы, образующиеся при реакции иминов непредельных альдегидов (азадиенов) с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.^{65–69} В этих полиядерных соединениях реализуются различные типы связей металла с органическим лигандом: σ -N, σ -C, η^2 -C=C, η^2 -C=N, η^3 -аллил и η^3 -азааллил.

При реакции $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ с диметилфумаратом образуется комплекс **16**, в котором отсутствует интерметаллическая связь, и атомы металла связаны только общим органическим лигандом.⁷⁰ Согласно данным рентгеноструктурного

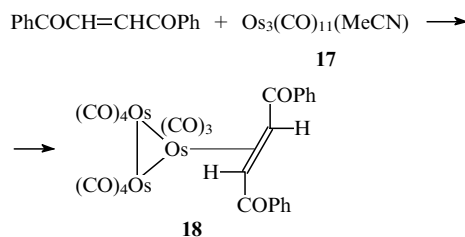
анализа (рис. 6), в комплексе **16** в трех диметилфумаратных лигандах произошло раскрытие олефиновой связи, причем два из них димеризовались с образованием трех конденсированных металлациклов, при этом один H-атом переносится к третьему лиганду, формирующему четвертый металлацикл.

В этой реакции были получены еще несколько комплексов, в том числе одноядерный комплекс $\text{Ru}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-MeOCOCH}=\text{CHCOOMe})$.

Рассмотренные выше примеры показывают, что органические α,β -непредельные карбонильные соединения в карбонилрутениевых комплексах проявляют тенденцию к многоцентровому связыванию, включающему связи σ -Ru–O и σ -Ru–C β . Аналогично обстоит дело и в случае реакций карбонильных комплексов осмия с непредельными кетонами.⁷¹



Поэтому известно относительно мало простых η^2 -олефиновых комплексов кластеров переходных металлов. Для получения кластерного η^2 -олефинового комплекса осмия использовано моноацетонитрильное производное $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{MeCN})$ (**17**), которое обычно применяют для синтеза ундекакарбонилосмиевых соединений.⁷² При кипячении соединения **17** с *транс*- α,β -дифензилоэтиленом в гексане был получен η^2 -олефиновый комплекс **18**, в котором сохраняется Os_3 -кластерный скелет.⁷³



Литература

1. М.И.Рыбинская. В кн. *Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов. Книга первая*. (Под ред. А.Н.Несмеянова и К.А.Кочешкова). Наука, Москва, 1975. С.217
2. М.Херберхольд. В кн. *π -Комплексы металлов. Комплексы с моноолефиновыми лигандами*. Мир, Москва, 1975. С.449
3. E.Weiss, K.Stark, J.E.Landcaster, H.D.Murdoch. *Helv. Chim. Acta.*, **46**, 288 (1963)
4. A.N.Nesmeyanov, Ahmed Khalil, L.V.Rybin, M.I.Rybinskaya, Yu.A.Ustynyuk. *J. Organometal. Chem.*, **10**, 121 (1967)
5. А.Н.Несмеянов, Л.В.Рыбин, М.И.Рыбинская, Н.Т.Губенко, И.Ф.Лещева, Ю.А.Устынюк. *Журн. общ. химии*, **38**, 1476 (1969)
6. А.Н.Несмеянов, Л.В.Рыбин, М.И.Рыбинская, Н.Т.Губенко, И.Ф.Лещева, Ю.А.Устынюк. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1242 (1969)
7. А.Н.Несмеянов, Л.В.Рыбин, М.И.Рыбинская, Н.Т.Губенко, И.Ф.Лещева, Ю.А.Устынюк. *Журн. общ. химии*, **39**, 2091 (1969)
8. М.И.Рыбинская, Л.В.Рыбин, Н.Т.Губенко, А.Н.Несмеянов. *Журн. общ. химии*, **41**, 2020 (1971)

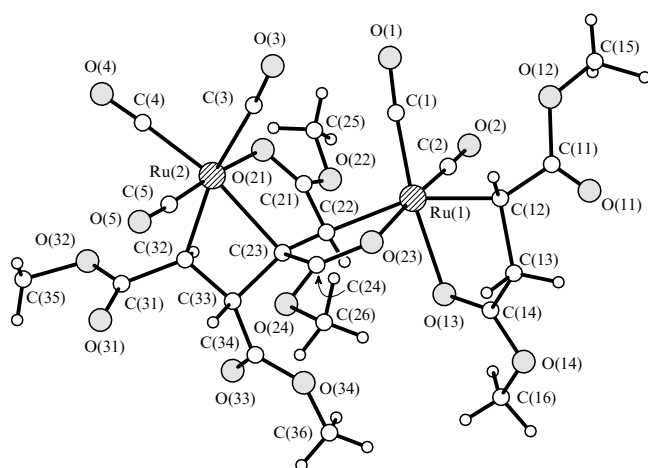


Рис. 6. Строение молекулы **16**

9. А.Н.Несмеянов, Л.В.Рыбин, М.И.Рыбинская, Н.Т.Губенко, П.В.Петровский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2739 (1971)
10. А.Н.Несмеянов, Л.В.Рыбин, М.И.Рыбинская, Н.Т.Губенко, П.В.Петровский. *Журн. общ. химии*, **42**, 2473 (1972)
11. А.Н.Несмеянов, Г.Б.Шульпин, Л.В.Рыбин, М.И.Рыбинская, Н.Т.Губенко, П.В.Петровский, В.И.Робас. *Журн. общ. химии*, **44**, 2032 (1974)
12. L.V.Rybin, N.A.Stelzer, I.A.Garbusova, B.V.Lokshin, M.I.Rybinskaya. *J. Organometal. Chem.*, **265**, 295 (1984)
13. А.Н.Несмеянов, М.И.Рыбинская, Л.В.Рыбин, Е.А.Петровская, А.И.Луценко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 904 (1977)
14. М.И.Рыбинская, А.А.Погребняк, Л.В.Рыбин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2155 (1981)
15. Л.В.Рыбин, А.А.Погребняк, М.И.Рыбинская, Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн, Н.П.Гамбарян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1596 (1976)
16. А.Н.Несмеянов, М.И.Рыбинская, Л.В.Рыбин, А.В.Арутюнян. *Журн. общ. химии*, **44**, 604 (1974)
17. A.N.Nesmeyanov, M.I.Rybinskaya, L.V.Rybin, A.V.Arutyunyan, L.G.Kus'mina, Yu.T.Struchkov. *J. Organometal. Chem.*, **73**, 365 (1974)
18. Г.В.Нуртдинова, Л.В.Рыбин, А.А.Погребняк, М.И.Рыбинская, В.П.Юрьев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2166 (1980)
19. М.И.Рыбинская, Л.В.Рыбин, А.А.Погребняк, Г.В.Нуртдинова, В.П.Юрьев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2186 (1980)
20. M.I.Rybinskaya, L.V.Rybin, A.A.Pogrebnyak, G.V.Nurtdinova, V.P.Yur'ev. *J. Organometal. Chem.*, **217**, 373 (1981)
21. И.М.Салимгареева, Н.Г.Богатова, О.Ж.Жебаров, Л.В.Рыбин, А.А.Погребняк, М.И.Рыбинская, В.П.Юрьев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1161 (1982)
22. A.S.Batsanov, L.V.Rybin, M.I.Rybinskaya, Yu.T.Struchkov, I.M.Salimgareeva, N.G.Bogatova. *J. Organometal. Chem.*, **249**, 319 (1983)
23. А.Н.Несмеянов, Л.В.Рыбин, М.И.Рыбинская, В.С.Каганович, Ю.А.Устынюк, И.Ф.Лещева. *Журн. общ. химии*, **38**, 1471 (1968)
24. А.Н.Несмеянов, Л.В.Рыбин, М.И.Рыбинская, В.С.Каганович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 348 (1971)
25. А.Н.Несмеянов, Л.В.Рыбин, М.И.Рыбинская, В.С.Каганович, П.В.Петровский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2733 (1971)
26. A.N.Nesmeyanov, M.I.Rybinskaya, L.V.Rybin, V.S.Kaganovich, P.V.Petrovskii. *J. Organometal. Chem.*, **31**, 257 (1971)
27. L.V.Rybin, E.A.Petrovskaya, A.S.Batsanov, Yu.T.Struchkov, M.I.Rybinskaya. *J. Organometal. Chem.*, **212**, 95 (1981)
28. L.V.Rybin, E.A.Petrovskaya, Yu.T.Struchkov, A.S.Batsanov, M.I.Rybinskaya. *J. Organometal. Chem.*, **226**, 63 (1982)
29. L.V.Rybin, E.A.Petrovskaya, M.I.Rybinskaya, L.G.Kus'mina, Yu.T.Struchkov, V.V.Kaverin, N.Yu.Koneva. *J. Organometal. Chem.*, **288**, 119 (1985)
30. Н.Т.Губенко. Дис. ... канд. хим. наук. ИНЭОС РАН, Москва, 1975. С.60
31. A.N.Nesmeyanov, M.I.Rybinskaya, L.V.Rybin, N.T.Gubenko, P.V.Petrovskii. *J. Organometal. Chem.*, **71**, 271 (1974)
32. K.Stark, J.E.Landcaster, H.D.Murdoch, E.Weiss. *Z. Naturforsch.*, **19B**, 284 (1964)
33. E.Koerner von Gustorf, F.W.Grevels, G.Krüger, G.Olbrich, F.Mark, D.Schulz, R.Wagner. *Z. Naturforsch.*, **27B**, 392 (1972)
34. G.Cardaci. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1412 (1975)
35. В.Г.Андрианов, Ю.Т.Стручков, М.И.Рыбинская, Л.В.Рыбин, Н.Т.Губенко. *Журн. структ. химии*, **13**, 86 (1972)
36. А.Н.Несмеянов, Н.К.Кочетков, М.И.Рыбинская. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 350 (1950)
37. Н.К.Кочетков, Е.Д.Хомутов, О.Б.Михайлова, А.Н.Несмеянов. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 1181 (1957)
38. T.J.Crowell, G.C.Helsley, R.E.Lutz, W.L.Scott. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 443 (1963)
39. А.Н.Несмеянов, Л.В.Рыбин, Н.А.Штельцер, М.И.Рыбинская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1607 (1981)
40. A.N.Nesmeyanov, T.N.Sal'nikova, Yu.T.Struchkov, V.G.Andrianov, A.A.Pogrebnyak, L.V.Rybin, M.I.Rybinskaya. *J. Organometal. Chem.*, **117**, C16 (1976)
41. М.И.Рыбинская, Л.В.Рыбин, А.А.Погребняк, Н.А.Штельцер. *Коорд. химия*, **6**, 1475 (1980)
42. A.N.Nesmeyanov, L.V.Rybin, A.A.Pogrebnyak, M.I.Rybinskaya. *J. Organometal. Chem.*, **116**, 327 (1976)
43. А.Н.Несмеянов, М.И.Рыбинская, Л.В.Рыбин, А.А.Погребняк. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2055 (1979)
44. Т.Н.Сальникова, В.Г.Андрианов, Ю.Т.Стручков. *Коорд. химия*, **3**, 1607 (1977)
45. А.Н.Несмеянов, А.А.Погребняк, Л.В.Рыбин, М.И.Рыбинская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2824 (1979)
46. A.N.Nesmeyanov, M.I.Rybinskaya, L.V.Rybin, N.T.Gubenko, N.G.Bokii, A.S.Batsanov, Yu.T.Struchkov. *J. Organometal. Chem.*, **149**, 177 (1978)
47. A.N.Nesmeyanov, L.V.Rybin, M.A.Stelzer, M.I.Rybinskaya. *J. Organometal. Chem.*, **182**, 393 (1979)
48. A.S.Batsanov, Yu.T.Struchkov. *J. Organometal. Chem.*, **248**, 101 (1983)
49. M.I.Rybinskaya, L.V.Rybin, N.A.Stelzer, I.A.Garbusova, B.V.Lokshin. *J. Organometal. Chem.*, **265**, 291 (1984)
50. В.И.Минкин, Л.П.Олехнович, Ю.А.Жданов. В кн. *Молекулярный дизайн таутомерных систем*. Изд-во Ростовского университета, Ростов-на-Дону, 1977. С.17
51. A.N.Nesmeyanov, L.V.Rybin, N.A.Stelzer, Yu.T.Struchkov, A.S.Batsanov, M.I.Rybinskaya. *J. Organometal. Chem.*, **182**, 399 (1979)
52. Л.В.Рыбин, А.А.Погребняк, М.И.Рыбинская, Т.Н.Сальникова, В.Г.Андрианов, Ю.Т.Стручков. *Коорд. химия*, **2**, 802 (1976)
53. М.И.Рыбинская, Л.В.Рыбин, В.П.Юрьев. *Коорд. химия*, **10**, 656 (1984)
54. В.Г.Андрианов, Ю.Т.Стручков. *Журн. структ. химии*, **9**, 845 (1968)
55. A.S.Batsanov, Yu.T.Struchkov, G.V.Murtdinova, A.A.Pogrebnyak, L.V.Rybin, V.P.Yur'ev, M.I.Rybinskaya. *J. Organometal. Chem.*, **212**, 211 (1981)
56. J.Lewis, B.F.G.Johnson. *Pure Appl. Chem.*, **44**, 43 (1975)
57. M.J.Bruce. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. V.4 (Eds. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982. P.847
58. F.W.Grevels, J.G.A.Reuvers, J.Takats. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4069 (1981)
59. F.W.Grevels, J.G.A.Reuvers, J.Takats. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **20**, 452 (1981)
60. M.R.Burke, J.Takats, F.W.Grevels, J.G.A.Reuvers. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4092 (1983)
61. Л.В.Рыбин, С.В.Осинцева, А.С.Бацанов, Ю.Т.Стручков, П.В.Петровский, М.И.Рыбинская. *Изв. РАН. Сер. хим.*, в печати (1993)
62. A.J.P.Domingos, B.F.G.Johnson, J.Lewis, G.M.Sheldrick. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 912 (1973)
63. A.Basu, S.Bhaduri, K.Sharma, P.C.Jones. *J. Organometal. Chem.*, **328**, C34 (1987)
64. S.Bhaduri, N.Sapre, K.Sharma. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1305 (1990)
65. W.P.Mul, C.J.Elsevier, K.Vrieze, W.J.J.Smeets, A.L.Spek. *Rec. Trav. Chim.*, **107**, 297 (1988)
66. L.H.Polm, C.J.Elsevier, W.P.Mul, K.Vrieze, M.J.N.Christophersen, F.Muller, C.H.Stam. *Polyhedron*, **7**, 2521 (1988)
67. L.N.Polm, W.P.Mul, C.J.Elsevier, K.Vrieze, M.J.N.Christophersen, C.H.Stam. *Organometallics*, **7**, 423 (1988)
68. W.P.Mul, C.J.Elsevier, M. van Leijen, K.Vrieze, A.L.Spek. *Organometallics*, **10**, 533 (1991)
69. W.P.Mul, C.J.Elsevier, L.H.Polm, K.Vrieze, M.C.Zoutberg, D.Heijdenrijk, C.H.Stam. *Organometallics*, **10**, 2247 (1991)
70. Н.А.Штельцер, Л.В.Рыбин, Е.А.Петровская, А.С.Бацанов, М.Х.Джафаров, Ю.Т.Стручков, М.И.Рыбинская, П.В.Петровский. *Металлоорг. химия*, **5**, 1009 (1992)
71. A.J.Deeming, P.J.Manning, J.P.Rothwell, M.B.Hursthouse, N.P.C.Walker. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2039 (1984)
72. B.F.G.Johnson, J.Lewis, D.A.Pippard. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 407 (1981)
73. Л.В.Рыбин, Е.Д.Петровская, М.И.Рыбинская, М.Х.Джафаров, А.С.Бацанов, Ю.Т.Стручков, Н.А.Штельцер. *Металлоорг. химия*, **5**, 684 (1992)

**THE IRON-GROUP METALLCARBONYLS IN THE REACTIONS
WITH FUNCTIONALLY SUBSTITUTED OLEFINS****L.V.Rybin, M.I.Rybinskaya***A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28 Vavilov St., 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

The review involves the results of the researches of reactions of Fe, Ru and Os carbonyls with the functionally substituted olefins. These researches permitted to develop a new trend in the chemistry of olefin complexes. The investigations in this area led to the synthesis of until unknown mono- and polynuclear complexes, as well as to the discovery of unusual rearrangements of the complexes. The reactions of iron carbonyls differ from those of ruthenium and osmium carbonyls. In the latter case unsaturated ligands raise their hapticity and become capable of forming unexpected structures. The results of the authors, whose contribution in this area is considerable, have been summarised mainly in the present review.

Bibliography – 73 references.

Received April 15, 1993