

# Катионные и нейтральные комплексы переходных металлов с тетраметилфульвеновым или триметилаллилдиеновым лигандом

А.З.Крейндлин, М.И.Рыбинская

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085

Систематизированы литературные данные по синтезу и химическим свойствам комплексов переходных металлов 4–10 групп (d-элементов) с  $\eta^6$ -тетраметилфульвеновым и  $\eta^7$ -триметилаллилдиеновым лигандами, образующихся из пентаметилциклопентадиенильных комплексов этих металлов. Предложено описание структуры таких комплексов с помощью «специфического» резонансного гибрида фульвеновой и метиленициклопентадиенильной (или аллилдиеновой и диметиленициклопентадиенильной) структур. Отмечено, что близкие свойства или сходство в поведении фульвеновых и аллилдиеновых комплексов прослеживаются как для соединений металлов одной группы, так и для соединений элементов одного переходного ряда с одинаковой электронной конфигурацией. Библиография — 102 ссылки.

## Оглавление

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                                                | 453 |
| II. Комплексы металлов с тетраметилфульвеновым и триметилаллилдиеновым лигандами           | 454 |
| III. Синтез комплексов с тетраметилфульвеновым и триметилаллилдиеновым лигандами           | 454 |
| IV. Реакционная способность нейтральных и катионных комплексов                             | 459 |
| V. Структурные характеристики комплексов металлов с фульвеновым или аллилдиеновым лигандом | 461 |
| VI. Спектральные характеристики комплексов                                                 | 463 |
| VII. Квантово-химическое описание комплексов                                               | 465 |
| VIII. Триметиленовые комплексы                                                             | 466 |
| IX. Заключение                                                                             | 468 |

## I. Введение

Сразу после открытия в 1951 г. ферrocена,<sup>1,2</sup> установления его строения<sup>3,4</sup> и свойств<sup>5–7</sup> начала бурно развиваться химия циклопентадиенильных металлоорганических комплексов. К настоящему времени получены циклопентадиенильные производные для подавляющего большинства элементов Периодической таблицы. Более 80% всех известных на сегодняшний день металлоорганических комплексов содержит либо незамещенный циклопентадиенильный лиганд (Cp), либо его производные (Cp'),<sup>8</sup> среди которых особое место занимают комплексы переходных металлов с пентаметилциклопентадиенильным лигандом (Cp\*). Химия этих комплексов стала интенсивно развиваться только в

последние годы, после того как были предложены простые методы синтеза пентаметилциклопентадиена и некоторых его производных.<sup>9</sup> Основным свойством комплексов металлов с пентаметилциклопентадиенильным лигандом является их способность в результате отщепления одного или двух атомов водорода метильных групп превращаться в катионные или нейтральные комплексы с C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>- или C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-лигандами, часто называемыми тетраметилфульвеновыми и триметилаллилдиеновыми соответственно. Химия этих комплексов представляет существенный интерес не только потому, что они получены для многих переходных металлов 4–10 групп, но и потому, что характер координации металлов с указанными лигандами в значительной степени зависит от природы металла.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по химии этого класса соединений, который, как нам известно, ранее не обобщался. Это обстоятельство послужило стимулом к написанию данного обзора. В нем рассмотрены синтез пентаметилциклопентадиенильных комплексов переходных металлов, их реакционная способность и строение, а также квантово-химические расчеты их структур. Способ описания структуры этих комплексов, как следует из литературы, носит дискуссионный характер, поэтому понятна необходимость систематизации данных теоретических исследований.

А.З.Крейндлин. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии металлоорганических кластеров ИНЭОС РАН. Телефон: (095) 135 – 9319, e-mail: krekis@ineos.ac.ru

М.И.Рыбинская. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник того же института. Область научных интересов авторов: синтез, строение и реакционная способность мономерных и кластерных элементоорганических соединений ( $\pi$ -комплексов) переходных металлов.

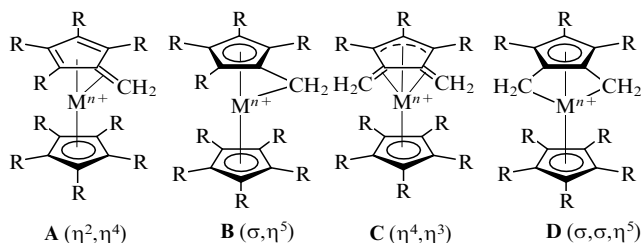
Дата поступления 16 апреля 2003 г.

## II. Комплексы металлов с тетраметилфульвеновым и триметилаллилдиеновым лигандами

Комплексы металлов с  $C_5Me_4CH_2$ - и  $C_5Me_3(CH_2)_2$ -лигандами образуются при различных превращениях соединений с пентаметилциклопентадиенильным лигандом. Однако прежде чем рассматривать специфические свойства координированного  $\eta^5$ - $Cr^*$ -лиганда, уместно кратко рассмотреть свойства некоординированного пентаметилциклопентадиена. Пентаметилциклопентадиен ( $Cr^*H$ ) по своим свойствам отличается от незамещенного циклопентадиена ( $CrH$ ). Он является более слабой кислотой ( $pK_a = 26.1$ ), чем  $CrH$  ( $pK_a = 18.0$ ).<sup>10</sup> Его  $5\pi$ - и  $4\pi$ -неароматические частицы  $C_5Me_5^{\cdot-}$  ( $Cr^{*-}$ ) и  $C_5Me_5^+$  ( $Cr^{*+}$ ) более устойчивы, чем их неметилированные аналоги. Перметилированный радикал  $Cr^{*-}$  зарегистрирован методом ЭПР,<sup>11</sup> а катион  $Cr^{*+}$  зафиксирован как интермедиат<sup>12</sup> в реакциях  $Cr^*$ -комплексов металлов с нуклеофилами (спиртами, алкоголями, аминами, литийорганическими соединениями). Превращение  $\eta^5$ - $Cr^*$ -лиганда в координационной сфере атома металла протекает достаточно легко в ходе самых разнообразных процессов.

Теоретически фульвеновый лиганд  $C_5H_4CH_2$  может координироваться с металлом по  $\eta^2$ -,  $\eta^4$ - и  $\eta^6$ -типам. Такая же координация характерна для тетраметилфульвенового лиганда.  $\eta^2$ -Координация осуществляется крайне редко. Комплексы с  $\eta^4$ -координацией  $C_5Me_4CH_2$ - и  $C_5Me_3(CH_2)_2$ -лигандов характерны только для металлов 9 и 10 групп. Наиболее многочисленную группу составляют нейтральные и катионные  $\eta^6$ -комплексы металлов 4–8 групп.

При описании структуры комплексов с  $C_5Me_4CH_2$ -лигандом разные авторы используют либо фульвеновую (**A**), либо метиленициклопентадиенильную (**B**) структуры, причем в ряде случаев без особых оснований отдается предпочтение структуре **A**. Комплексам с  $C_5Me_3(CH_2)_2$ -лигандом приписывают либо аллилдиеновую (**C**), либо диметиленициклопентадиенильную (**D**) структуру.



Вместе с тем отдать предпочтение той или иной структуре невозможно, если предварительно не условиться, какие параметры соответствуют каждой из них. По-видимому, следует постулировать, что комплексы с фульвеновой структурой обладают плоским или почти плоским фульвеновым лигандом, а к метиленициклопентадиенильным комплексам следует отнести те, в которых угол наклона связи  $C_{Cr}-C_{(\alpha)}H_2$  к атому металла ( $\alpha$ ) равен  $40^\circ$ . Совершенно очевидно, что выход  $CH_2$ -группы из плоскости циклопентадиенильного фрагмента на угол  $40^\circ$  практически выводит эту группу из сопряжения с кольцом, поэтому такой лиганд не имеет смысла называть фульвеновым. Аналогичные представления целесообразно использовать и в случае комплексов с лигандом  $C_5Me_3(CH_2)_2$ . Заметим, что комплексы с таким крайним типом геометрии редки. Чаще встречаются комплексы с промежуточной геометрией. Для описания структуры комплексов с  $C_5Me_4CH_2$ - и  $C_5Me_3(CH_2)_2$ -лигандами можно использовать «специфический» резонансный гибрид, учитывающий присутствие обеих форм: **A**  $\leftrightarrow$  **B** и **C**  $\leftrightarrow$  **D** соответственно. При этом, конечно, надо иметь в виду, что в

отличие от классического резонанса в данном случае имеет место не только смещение электронов, но и изменение геометрии. Следует подчеркнуть, что в большинстве оригинальных статей не проводилось четкого и однозначного отнесения структур комплексов переходных металлов с  $C_5Me_4CH_2$ - и  $C_5Me_3(CH_2)_2$ -лигандами к формам **A** и **B** ( $\eta^2, \eta^4 \leftrightarrow \sigma, \eta^5$ ) или **C** и **D** ( $\eta^4, \eta^3 \leftrightarrow \sigma, \sigma, \eta^5$ ), поэтому в данном обзоре они описываются как комплексы с  $\eta^6$ - и  $\eta^7$ -координацией соответственно.

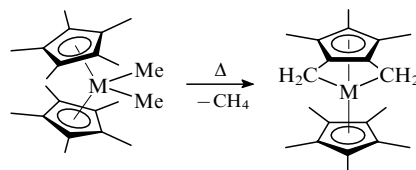
Во всех работах, рассматриваемых ниже, авторы весьма подробно обсуждают структуру каждого из полученных комплексов и приводят большое количество химических, структурных, спектральных и квантово-химических доказательств в пользу структуры того или иного типа.

В основе предлагаемого в рамках данного обзора описания структур этих соединений с помощью «специфического» резонансного гибрида лежат более ранние представления. Такие представления, как будет показано далее, были сформулированы на основе систематического исследования катионных комплексов, но могут быть применены для описания строения и их нейтральных аналогов.

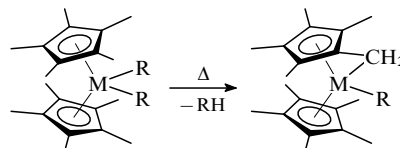
Заметим, что близкие свойства или сходство в поведении комплексов в первую очередь прослеживаются для соединений металлов одной группы. Однако весьма часто аналогии четко просматриваются и для 16- и(или) 18-электронных соединений элементов одного переходного ряда. Поэтому при описании химических и спектральных свойств комплексов по мере возможности будут подчеркиваться аналогии как в группах, так и в рядах переходных элементов.

## III. Синтез комплексов с тетраметилфульвеновым и триметилаллилдиеновым лигандами

Для получения комплексов металлов с  $C_5Me_4CH_2$ - и  $C_5Me_3(CH_2)_2$ -лигандами часто используют термолит пентаметилциклопентадиенильных комплексов  $Cr^*ML_n$  ( $L_n = Cr, Cr^*$ ) переходных металлов. Вероятно, что реакция идет через образование радикальных интермедиатов. Так, нагревание 16-электронных комплексов  $(\eta^5-Cr^*)_2MMe_2$  ( $M = Ti, Zr$ ) приводит к  $\eta^7$ -комплексам, а из соединений  $(\eta^5-Cr^*)_2MR_2$  ( $M = Zr, R = Ph; M = Hf, R = Bn$ ) получают  $\eta^6$ -комплексы.<sup>13–15</sup>



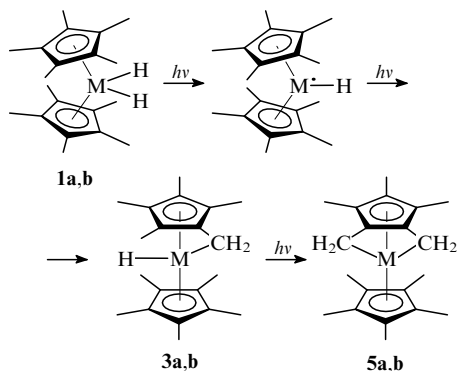
$M = Ti, Zr$ .



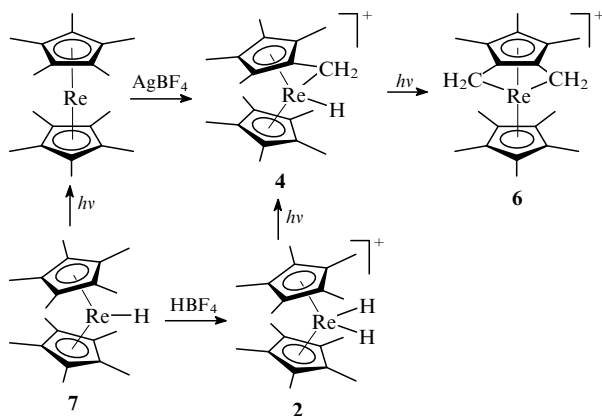
$M = Zr, R = Ph; M = Hf, R = Bn$ .

Обычно исходными соединениями в синтезе  $\eta^6$ - $C_5Me_4CH_2$ -комплексов являются нейтральные и положительно заряженные гидридные комплексы  $[(\eta^5-Cr^*)_2MH]^+ An^-$ , которые образуются при протонировании бис(пентаметилциклопентадиенильных) комплексов металлов 8 группы или при реакции  $Cr^*H$  с парами переходных металлов 6 и 7 групп. УФ-Фотолиз растворов 18-электронных металлоценов в кислотах (*in situ*) или гидридов  $[(\eta^5-Cr^*)_2MH_m]^+ An_n^-$  ( $M = Mo, W, Re$  (см.<sup>16</sup>),  $Ru$  (см.<sup>17</sup>),  $Os$  (см.<sup>18</sup>),  $n = 0, 1; m = 0, 1, 2$ ), выделенных в индивидуаль-

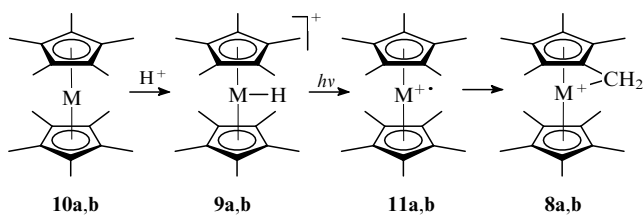
ном виде, приводит к образованию комплексов  $[(\eta^5\text{-Cr}^*)\text{M}_{m-1}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^{n+}$ . Так, при УФ-облучении 18-электронных нейтральных (**1a,b**) и катионного (**2**)  $\eta^5$ -комплексов дигидридов металлов шестой (Mo, W) и седьмой (Re) групп последовательно получают  $\eta^6$ - (**3a,b, 4**) и  $\eta^7$ -комплексы (**5a,b, 6**).<sup>16</sup> По-видимому, в случае Mo, W и Re образование конечных продуктов происходит через 17-электронные интермедиаты  $[(\eta^5\text{-Cr}^*\text{M}^n\text{H})]^{n+}$  ( $n = 0, 1$ ).



M = Mo (a), W (b).



Следует отметить, что 17-электронный комплекс  $\text{Cr}^*\text{Re}$ , образующийся при УФ-фотолизе гидроксида **7**, вполне устойчив (в отличие от своих Mo- и W-аналогов) и может быть выделен в индивидуальном состоянии. Окисление  $\text{Cr}^*\text{Re}$  солью  $\text{AgBF}_4$  приводит сначала к комплексу **4**, который далее переходит в комплекс **6**. Те же продукты образуются и из катионного дигидрида рения **2**, получающегося при протонировании  $(\eta^5\text{-Cr}^*)_2\text{ReH}$  (**7**) (синтезирован соконденсацией паров Re с  $\text{Cr}^*\text{H}$ )<sup>16</sup> действием  $\text{HBF}_4$ . Аналогично (с образованием  $\eta^5$ -комплексов **8a,b**) протекает фотолиз катионных комплексов гидридов металлов 8 группы  $[(\eta^5\text{-Cr}^*)_2\text{MH}]^+$  (**9a,b**) (M = Ru, Os), полученных из соответствующих комплексов  $(\eta^5\text{-Cr}^*)_2\text{M}$  (**10a,b**) и ряда кислот ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HPF}_6$  и  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ).<sup>17, 18</sup> Методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  было зафиксировано промежуточное образование катион-радикалов  $[(\eta^5\text{-Cr}^*)_2\text{M}]^{+\cdot}$  (**11a,b**), что подтверждает радикальный механизм реакции.



M = Ru (a), Os (b).

Различия в поведении нейтральных и катионных гидридов переходных металлов 6–8 групп при фотолизе проявляются в скорости образования нейтральных и катионных продуктов.

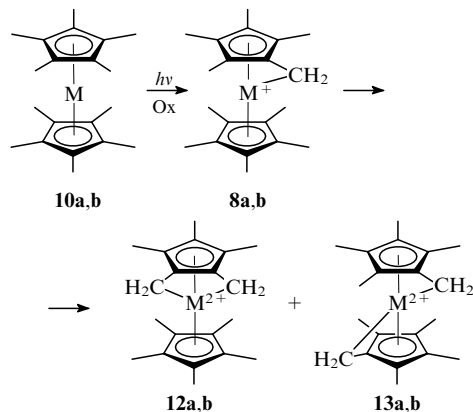
Комплексы  $[(\eta^5\text{-Cr}^*)\text{M}_x(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^{y+}$  4d-металлов образуются быстрее аналогичных комплексов 5d-металлов (табл. 1).<sup>16–18</sup> В то же время для комплексов металлов 3d-ряда — Cr, Mn и Fe — такие превращения неизвестны.

Таблица 1. Время ( $\tau$ ) образования  $[(\eta^5\text{-Cr}^*)\text{M}_x(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^{y+}$  из  $[\text{Cr}^*\text{MH}_n]^{m+}$ .

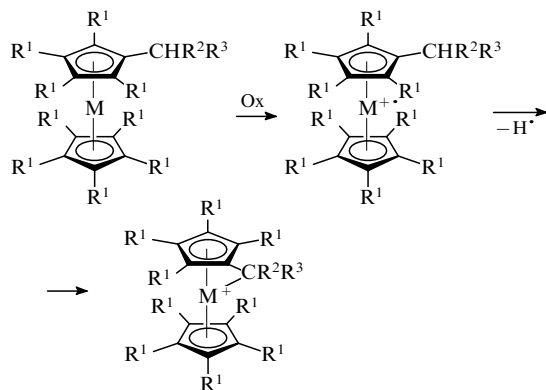
| M  | n | m | x | y | $\tau$ , ч |
|----|---|---|---|---|------------|
| Mo | 2 | 0 | 1 | 0 | 3          |
| W  | 2 | 0 | 1 | 0 | 24         |
| Re | 2 | 1 | 1 | 1 | 1          |
| Ru | 1 | 1 | 0 | 1 | 3          |
| Os | 1 | 1 | 0 | 1 | 15         |

Наблюдаемые явления согласуются с данными теоретических расчетов двухатомных катионов  $(\text{MH})^+$ : прочность связи M–H для элементов 4d-ряда (Mo и Ru) меньше, чем для элементов 5d-ряда (W и Os).<sup>19</sup> Действительно, как правило, для соединений  $\text{Cr}'_n\text{ML}_m$  ( $\text{Cr}' = \text{Cr}, \text{Cr}^*$ ) элементов 5d-ряда характерна более высокая основность, чем для их аналогов 4d-ряда, следствием чего является образование дигидридных  $[(\eta^5\text{-Cr}^*)_2\text{MH}_2]^{n+}$  (M = Re,  $n = 1$ ; M = Os,  $n = 2$ ) или моногидридных  $[(\eta^5\text{-Cr}^*)\text{MH}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^{n+}$  (M = Re,  $n = 1$ ; M = Os,  $n = 2$ ) комплексов с  $\eta^6$ -фульвеновым лигандом, получающихся на первой стадии.<sup>16, 20</sup> Отметим, что двухзарядные комплексы рутения  $[(\eta^5\text{-Cr}^*)_2\text{RuH}_2]^{2+}$  и  $[(\eta^5\text{-Cr}^*)\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^{2+}$  не образуются в этих условиях. (В оригинальных работах двух- и трехзарядные катионы часто называются также ди- и трикатионами соответственно.)

Для образования диметиленовых нейтральных комплексов **5a,b** и катионного комплекса **6** при облучении УФ-светом необходимо 48, 96 и 20 ч соответственно, в то время как для образования монометиленовых комплексов достаточно 3, 24 и 1 ч соответственно (см. табл. 1).<sup>16</sup> Для получения Ru- и Os-содержащих двухзарядных комплексов  $[(\eta^5\text{-Cr}^*)\text{M}(\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\text{-1,2})]^{2+}$  (**12a,b**) и  $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)_2]^{2+}$  (**13a,b**) простого увеличения времени облучения  $[\text{Cr}^*\text{MH}]^+$  (более 3 и 15 ч соответственно, см. табл. 1) уже недостаточно. Необходимо присутствие в реакционной среде окислителя (Ox) или вещества, способствующего окислению. Так, смесь комплексов **12a, 13a** и **12b, 13b** образуется с высоким выходом только при УФ-фотолизе и одновременном присутствии в растворе 20–25% олеума.<sup>17, 18, 20–23</sup>



Ключевыми стадиями в этом процессе являются: 1) образование 16- и 17-электронных интермедиатов типа  $[\text{Cp}_2^*\text{Re}]^+$  или  $[\text{Cp}_2^*\text{M}]^{++}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) в результате гомолиза  $\text{M}-\text{H}$  связи и последующей активации  $\text{C}-\text{H}$  связей и 2) дальнейшее их превращение в комплексы  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{ReH}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$  и  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{M}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) соответственно. Эти интермедиаты можно получить также окислением  $(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) одноэлектронными окислителями  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{CO}_2\text{CF}_3, \text{BF}_4$ ). Метод одноэлектронного окисления оказался практически универсальным для синтеза ряда комплексов типа  $\text{LMC}_5\text{R}_4^1\text{CR}^2\text{R}^3$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ;  $\text{L} = \text{Cp}^*, \eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$  (инденил);  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}$ ). Так, было показано,<sup>21</sup> что при окислении  $\text{LRuCp}^*$  действием  $\text{AgBF}_4$  образуются комплексы  $[\text{LRu}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+\text{BF}_4^-$  ( $\text{L} = \eta^5\text{-Cp}, \eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ ). В литературе также приводится несколько примеров одноэлектронного окисления метилированных производных ферроцена,<sup>24</sup> рутеноцена,<sup>25–27</sup> осмоцена<sup>28</sup> и неметилированного рутеноцена<sup>29,30</sup> с образованием  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5^1)\text{M}(\eta^6\text{-C}_5\text{R}_4^1\text{CR}^2\text{R}^3)]^+\text{An}^-$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ;  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alk}, \text{Ar}$ ;  $\text{An} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ ) из 17-электронных металлоценов  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5^1)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4^1\text{CHR}^2\text{R}^3)]^+$ .

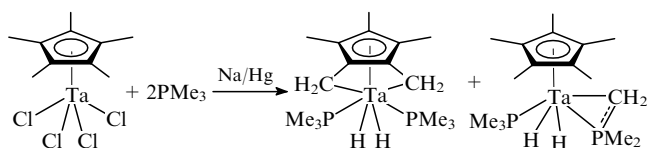


$\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ;  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alk}, \text{Ar}$ .

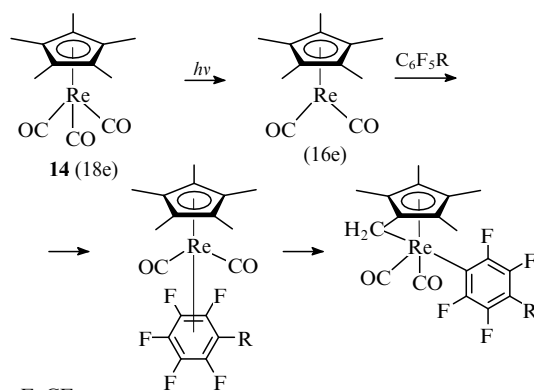
Для производных  $\text{Fe}$  эта реакция не идет, и  $\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2$ -комплексы не образуются.

Таким образом, любой 17-электронный катион-радикал  $[\text{LM}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4^1\text{CHR}^2\text{R}^3)]^{++}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ;  $\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ ;  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alk}, \text{Ar}$ ), имеющий хотя бы одну связь  $\alpha\text{-C}-\text{H}$ , способен превращаться в 18-электронные катионные комплексы<sup>21</sup>  $[\text{LM}(\eta^6\text{-C}_5\text{R}_4^1\text{CR}^2\text{R}^3)]^+$ . Было показано, что 17-электронные катион-радикалы присоединяют нуклеофил  $\text{Nu}^{n-}$  ( $n = 0, 1$ ) с образованием 19-электронных катион-радикалов ( $n = 0$ ) или радикалов ( $n = 1$ ). Последующие реакции этих 19-электронных частиц дают продукты реакции. В работах<sup>31,32</sup> приводятся подробные предполагаемые схемы процессов. Заметим, что 19-электронные интермедиаты играют весьма важную роль в превращениях соединений поздних переходных металлов (9 и 10 групп, см. ниже).

Фотолиз, восстановление и окисление полусэндвичевых комплексов металлов 5–8 групп также протекает через образование 16- и 17-электронных интермедиатов. Так, восстановление  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  в присутствии триметилфосфина приводит к двум комплексам,<sup>33</sup> один из которых содержит лиганд  $\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2$ .

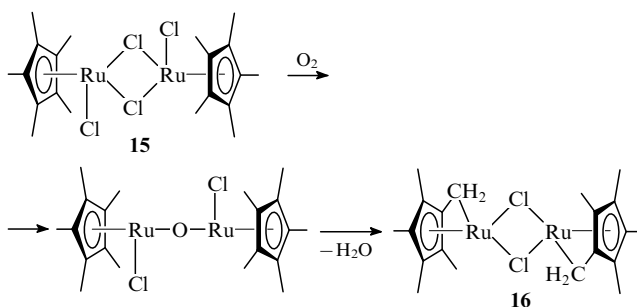


Для комплекса рения **14** характерны следующие превращения:<sup>34</sup>

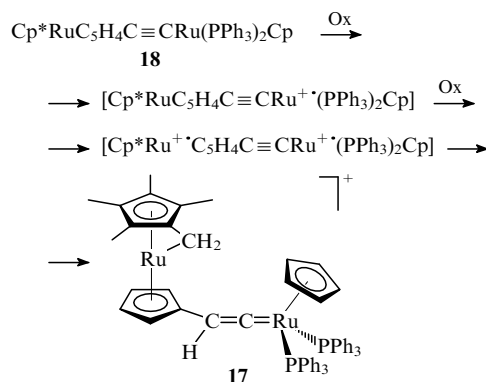


$\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3$ .

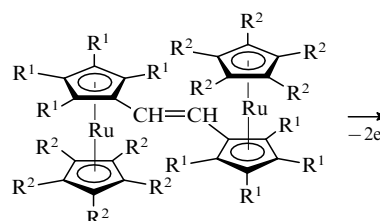
Образование комплексов рутения с  $\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2$ -лигандом наблюдается в различных процессах окисления. Так, окисление биядерного галогенидного комплекса **15** кислородом протекает через образование промежуточного оксида и приводит к димерному комплексу **16**.<sup>35</sup>

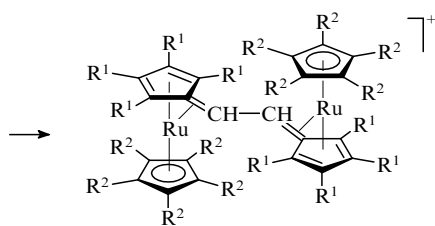


Катионный комплекс **17** получается при окислении биядерного комплекса рутения **18**.<sup>36</sup> В этом случае происходит внутримолекулярный межлигандный перенос атома водорода в промежуточном 17-электронном катион-радикале.



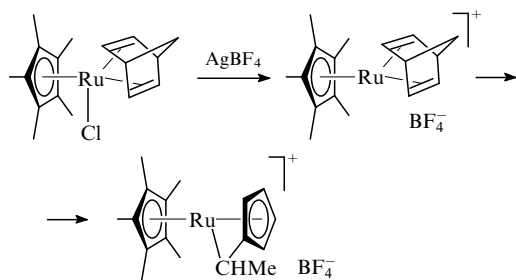
Окисление производных рутеноцена, не имеющих  $\text{Me}$ -или  $\text{CHR}^1\text{R}^2$ -заместителей, но имеющих в  $\alpha$ -положении кратную связь ( $\text{C}=\text{C}$  или  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), дает соединения с  $\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6$ -лигандом, представляющим собой протяженную полисопряженную систему.<sup>37</sup>





$R^1, R^2 = H, Me.$

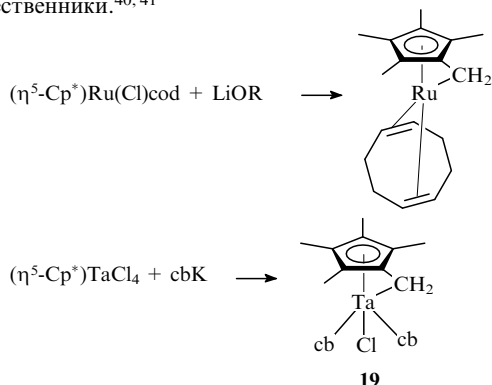
Описано превращение комплекса рутения с  $\eta^4$ -норборнадиеновым лигандом в комплекс с лигандом  $\eta^6$ -MeCHC<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (а не с лигандом  $\eta^6$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>) через 16-электронный  $\eta^4$ -комплекс (активация или расщепление C—C-связей).<sup>38</sup>



Окисление металлоценов  $Cp^*_2M$  (**10a,b**) в олеуме или в системе CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H—O<sub>2</sub>, так же как и фотолиз, дает смесь  $\eta^5$ : $\eta^7$ - (**12a,b**) и бис- $\eta^6$ -комплексов (**13a,b**). Заметим, что в качестве исходных соединений для получения смеси двухзарядных катионов вместо металлоценов лучше использовать готовые соли  $[(\eta^5-Cp^*)M(\eta^6-C_5Me_4CH_2)]^+ An^-$  (**8a,b**, An = BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>): при этом выход продуктов выше, а реакция протекает в более мягких условиях.<sup>18, 23</sup>

Наиболее интересной особенностью окисления металлоценов **10a,b** и катионов **8a,b** действием молекулярного кислорода в CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H является то, что реакция может идти дальше и заканчиваться образованием комплексов, содержащих три CH<sub>2</sub>-группы —  $[(\eta^6-C_5Me_4CH_2)M\{\eta^7-C_5Me_3(CH_2)_2-1,2\}]^3+ (An^-)_3$ , не имеющих аналогов среди металлоорганических соединений. Свойства и возможное строение последних<sup>20, 39</sup> будут обсуждены ниже.

$\eta^6$ -Фульвеновые комплексы образуются и при действии сильных оснований (например, алкоксидов лития Pr<sup>t</sup>OLi, Bu<sup>t</sup>OLi или карбазолилкалия) на соответствующие предшественники.<sup>40, 41</sup>

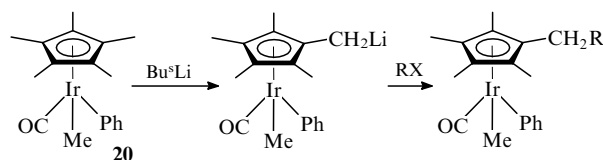


cod — 1,5-циклооктадиен, cb — карбазолил.

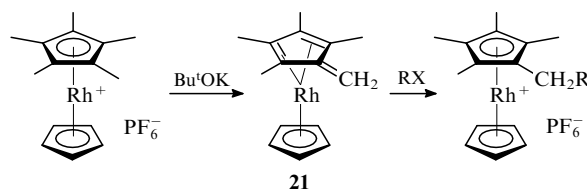
Взаимодействие хлорида **19** с LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> или BnMgCl приводит к замещению Cl на CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> или Bn без разрыва связи Ta—CH<sub>2</sub>.<sup>41</sup>

Депротонирование катионных комплексов под действием сильных оснований весьма характерно для производных металлов 9 группы. Как правило, в этих случаях образуются

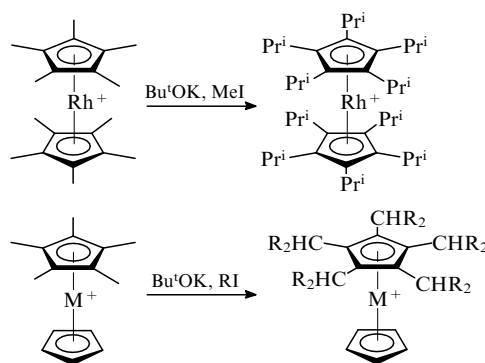
довольно лабильные комплексы с  $\eta^4$ -фульвеновым лигандом с некоординированной экзоциклической двойной связью. Из-за высокой реакционной способности таких комплексов их не удастся выделить, но об их образовании можно судить по продуктам реакций с различными электрофилами. Так, депротонирование комплекса иридия **20** и его последующее взаимодействие с электрофилами RX дает комплексы с лигандами C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>R (R = SiMe<sub>3</sub>, All, Bn, CPh<sub>2</sub>OH, CPh(Me)OH, CO<sub>2</sub>Li).<sup>42</sup>



Для пента- и декаметилродоценя и пентаметилкобальтоценя депротонирование и взаимодействие с RX (X = Cl: R = Me<sub>3</sub>Si, Bn; X = I: R = Me, Et) протекает по механизму отщепления—присоединения через предпологаемый промежуточный  $\eta^4$ -фульвеновый комплекс **21**, причем реакция идет по всем пяти (или десяти) метильным группам. При действии алкилиодидов замещаются по два атома водорода у каждой Me-группы.<sup>43, 44</sup>

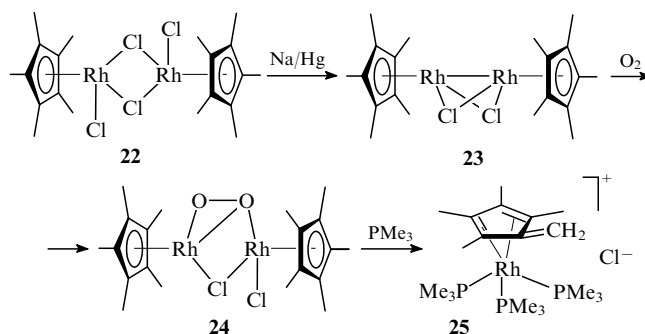


R = SiMe<sub>3</sub>, Bn.



M = Rh, Co; R = Me, Et.

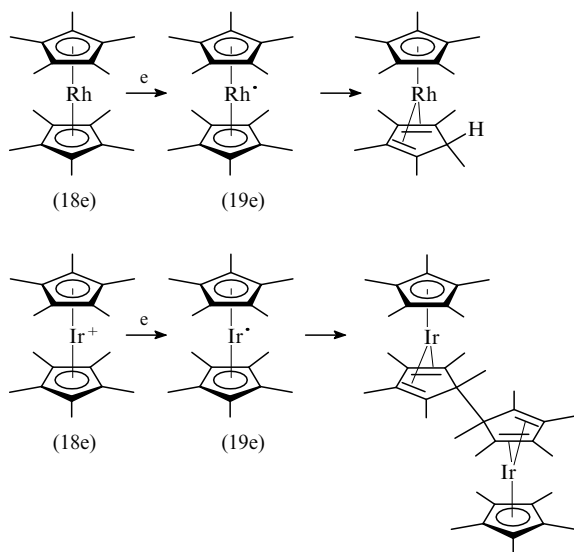
Для соединений металлов 9 группы также возможно образование  $\eta^4$ -фульвеновых комплексов в процессах окисления и восстановления. Так, восстановление димерного родиевого комплекса **22** и последующее окисление образовавшегося соединения **23** через промежуточный комплекс **24** приводит к катионному  $\eta^4$ -комплексу **25**,<sup>45</sup> а не к  $\eta^6$ -комплексам, как в случае металлов 4–8 групп.



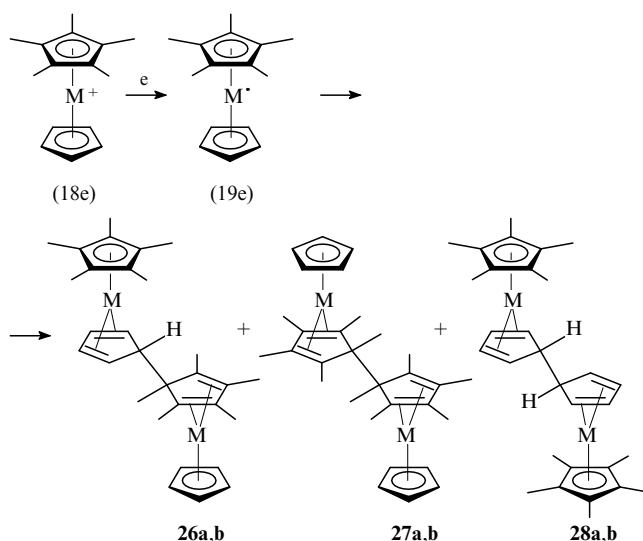
Рентгеноструктурный анализ комплекса **25** показал, что  $\text{CH}_2$ -группа и связанный с ней атом углерода циклопентадиенильного кольца не участвуют в координации с атомом Rh, причем метиленовая группа отогнута на  $23^\circ$  от атома металла.<sup>45</sup>

Следует отметить, что превращения  $\eta^5$ -циклопентадиенильных комплексов металлов 9 группы (Co, Rh, Ir), как правило, редко приводят к моноядерным  $\eta^4$ -координированным фульвеновым или циклопентадиеновым комплексам. Так, при восстановлении 18-электронных катионных комплексов  $[\text{Cr}^2\text{M}]^+\text{X}^-$  и  $[\text{Cr}^+\text{MCr}]^+\text{X}^-$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ,  $\text{X}$  — анион) на первой стадии образуются крайне реакционноспособные 19-электронные радикалы, которые или захватывают атом водорода, или реагируют с исходными 18-электронными катионами с образованием би- или полиядерных комплексов с  $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^4$ -лигандами. Тем не менее для получения общей картины реакционной способности  $\text{Cr}^+$ -соединений d-элементов 4–10 групп мы считаем целесообразным рассмотреть и эти превращения.

Необходимо отметить, что для 19-электронных интермедиатов, образующихся в процессах восстановления комплексов металлов 9 и 10 групп, наблюдаются более существенные различия в поведении между производными металлов второго (4d) и третьего (5d) переходных рядов, чем в случае 17-электронных интермедиатов. Так, восстановление  $[\text{Cr}^2\text{Rh}]^+\text{X}^-$  приводит к моноядерному  $\eta^5$ : $\eta^4$ -комплексу, а его Ir-аналог — к  $\eta^5$ : $\eta^4$ -димеру.<sup>46,47</sup>



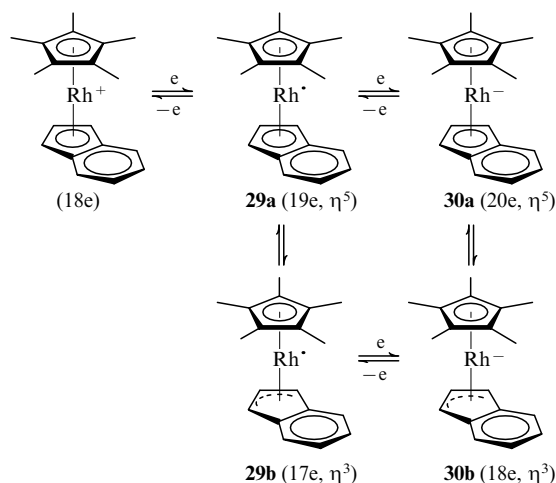
Комплексы Rh и Ir, имеющие один пентаметилзамещенный и один незамещенный Cp-лиганды, дают димерные продукты с различным содержанием пространственных изомеров. Образование только одного Rh-содержащего комплекса (**26a**) и преобладание одного изомера для Ir-аналога (**26b**) (соотношение изомеров **26b**:**27b** = 2:1) при полном отсутствии третьего изомера **28b** (наименее пространственно затрудненного с  $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^4$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_5$ -лигандом) свидетельствует о взаимодействии 19-электронного радикала с исходным 18-электронным катионом, поскольку при димеризации радикалов образовалась бы статистическая смесь (1:1:1) всех трех пространственных изомеров.<sup>47</sup>



$\text{M} = \text{Rh} (\text{a}), \text{Ir} (\text{b}).$

| Металл | Соединение | Количество изомера, % |
|--------|------------|-----------------------|
| Rh     | <b>26a</b> | 100                   |
|        | <b>27a</b> | 0                     |
|        | <b>28a</b> | 0                     |
| Ir     | <b>26b</b> | 66                    |
|        | <b>27b</b> | 33                    |
|        | <b>28b</b> | 0                     |

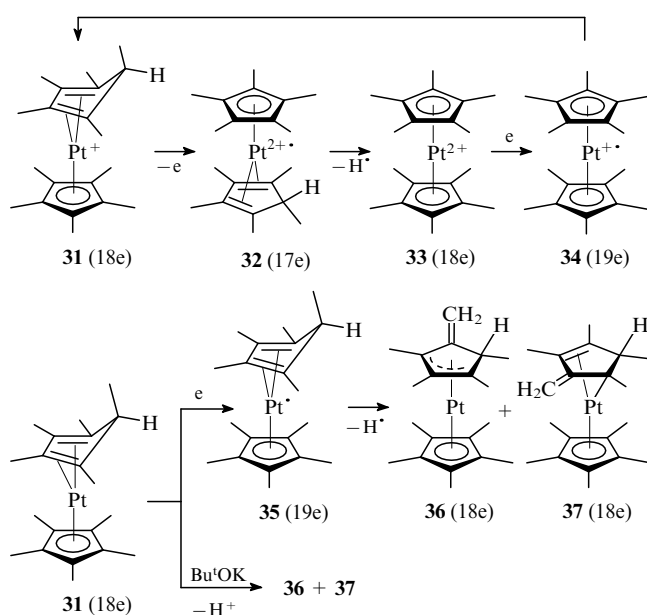
Восстановление комплексов Rh и Ir, содержащих  $\eta^5$ - $\text{Cp}^+$ - и  $\eta^5$ - $\text{C}_9\text{H}_7$ -лиганды, протекает иначе. Так, электрохимическое восстановление 18-электронного родиевого комплекса является двухстадийным процессом, обратимым на каждой стадии.<sup>46</sup> При этом образуются моноядерные 19-электронный радикал **29a** и 20-электронный анион (**30a**) соответственно (или их 17- и 18-электронные  $\eta^3$ -изомеры **29b** и **30b** соответственно) (т.е. предполагается уменьшение гаптности инденильного лиганда).



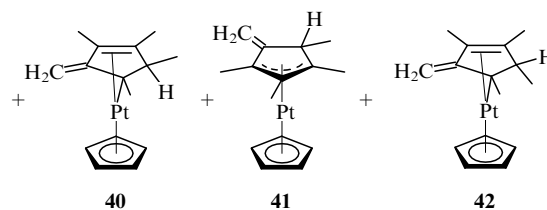
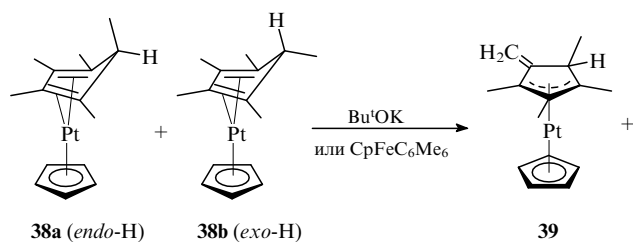
Химическое (1%-ная амальгама Na в ТГФ) или электрохимическое восстановление  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]^+$  протекает необратимо и приводит к образованию сложного тетраядерного скошенного гексапалубного комплекса  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ir}(\mu\text{-}\eta^4\text{-}\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ir}(\eta^5\text{-Cp}^*)]$  (см.<sup>47</sup>).

Предполагают, что восстановление исходного катиона приводит к 19-электронному радикалу (аналогу Rh-содержащего радикала **29**), который теряет инденильный лиганд и дает сольватный комплекс  $[(\eta^5\text{-Cp})^*\text{Ir}(\text{THF})_x]$ . Последний реагирует с исходным катионом с образованием катионного димера  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ir}(\eta^5\text{-Cp}^*)]^+$ . Восстановление этого катиона и приводит к конечному тетраядерному продукту реакции.

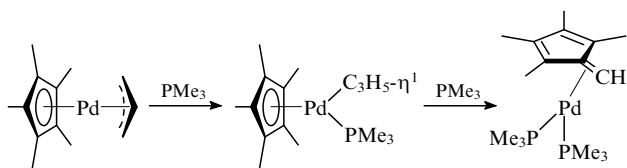
В работах<sup>48–51</sup> подробно исследованы электрохимические свойства некоторых  $\text{Cp}^*$ -комплексов металлов 10 группы ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ). Так, было показано, что окисление катионных 18-электронных комплексов  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{M}(\eta^4\text{-Cp}^*\text{H})]^+$  (**31**) через 17-электронные двухзарядные катион-радикалы (**32**) приводит к ранее неизвестным 18-электронным двухзарядным палладо- и платиноценам **33**.<sup>48, 51</sup> Электрохимически обратимое восстановление платиноцена через 19-электронный катион-радикал **34** дает исходный комплекс **31**. В то же время последовательное, обратимое на каждой одноэлектронной стадии восстановление Pd-аналога не дает идентифицируемых продуктов. Дальнейшее восстановление Pt-комплекса **31** через 19-электронный радикал **35** или его взаимодействие с сильным основанием ( $\text{Bu}^t\text{OK}$ ) дает смесь  $\eta^3$ - (**36**) и  $\sigma\text{:}\eta^2$ -комплексов (**37**).<sup>51</sup> Следует отметить, что в промежуточном 19-электронном комплексе  $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Pt}(\eta^4\text{-Cp}^*\text{H})$  происходит разрыв связи C–H в метильной группе лиганда  $\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H}$ , а не связи C–H фрагмента  $\text{C}(\text{Me})\text{H}$  этого лиганда. Для Pd-комплексов аналогичные превращения неизвестны.<sup>48</sup>



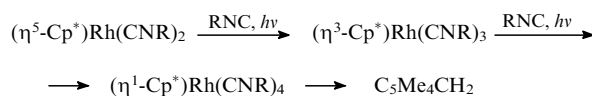
Для диеновых комплексов Pt, содержащих одновременно  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ - и  $\text{Cp}$ -лиганды (**38a,b**) при депротонировании *трет*-бутоксидом калия или при восстановлении 19-электронным  $\text{CpFeC}_6\text{Me}_6$  образуется смесь соединений **39**, **40** и **41**, **42** соответственно.<sup>48</sup>



Следует отметить, что в перечисленных выше реакциях происходит уменьшение гаптности лигандов:  $\eta^5 \rightarrow \eta^4$  и  $\eta^4 \rightarrow \eta^3$ . Известны также случаи перехода  $\eta^5 \rightarrow \eta^2$ . Так, при взаимодействии  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp}^*)$  с  $\text{PMe}_3$  образуется  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4)$ , в котором атом Pd координирован по экзоциклической двойной связи фульвенового лиганда.<sup>52</sup>



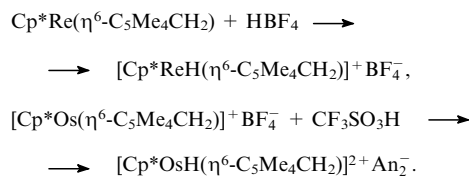
Вероятно, взаимодействие комплекса Rh с изонитрилами при УФ-облучении идет по такой же схеме с образованием 1,2,3,4-тетраметилфульвена через промежуточные  $\eta^5\text{-Cp}^*$ ,  $\eta^3\text{-Cp}^*$  и  $\eta^1\text{-Cp}^*$ -комплексы.<sup>53</sup>



$\text{R} = \text{CH}_2\text{Bu}^t$ .

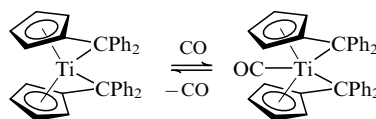
#### IV. Реакционная способность нейтральных и катионных комплексов

Реакционная способность нейтральных и катионных фульвеновых комплексов в реакциях с нуклеофилами весьма близка. Нейтральные комплексы металлов 4–8 групп могут также вступать в реакции и с электрофильными реагентами.<sup>34</sup> Иногда взаимодействие  $\eta^6$ -фульвеновых комплексов с электрофилами (сильными кислотами) протекает без разрыва связи  $\text{M}-\text{C}_\alpha$  с образованием одно- или двухзарядного катионного комплекса. Так реагируют, например, нейтральный комплекс Re (см.<sup>16</sup>) и катионный комплекс Os (см.<sup>23</sup>).

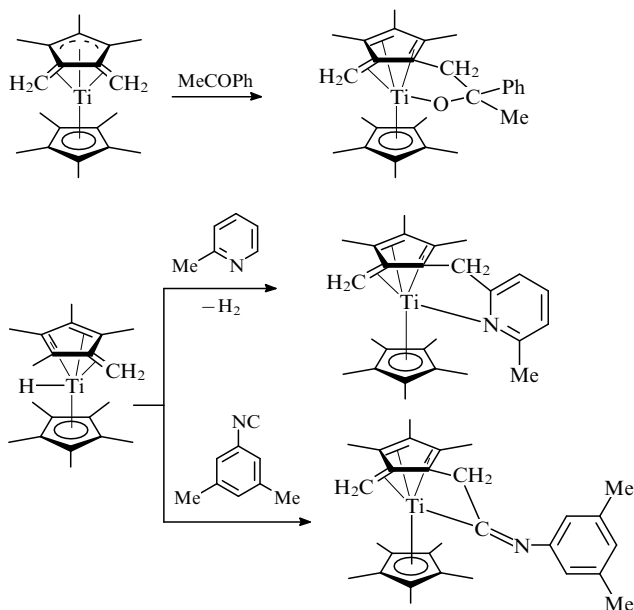


$\text{An} = \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$ .

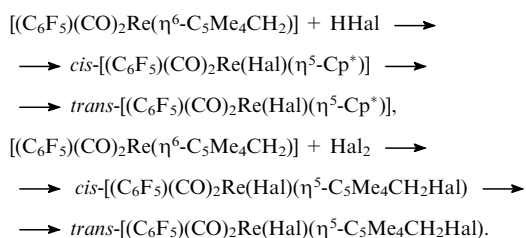
Для 16-электронного титанового комплекса, содержащего два фульвеновых лиганда,<sup>54</sup> также возможно обратимое присоединение CO без разрыва связей  $\text{Ti}-\text{C}_\alpha$ .



Кроме того, для 16-электронных комплексов металлов 4 группы (Ti, Zr, Hf) характерны реакции внедрения по связи  $\text{M}-\text{CH}_2$  с расширением хелатного цикла и образованием связи металл–гетероатом.<sup>55–57</sup>

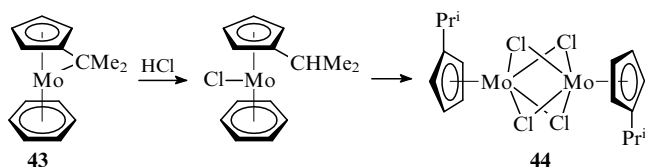


Однако чаще реакции катионных и нейтральных  $\eta^6$ -фульвеновых комплексов с электрофилами идут с разрывом связи  $M-CH_2$ , как, например, в случае комплексов Re.<sup>34</sup>

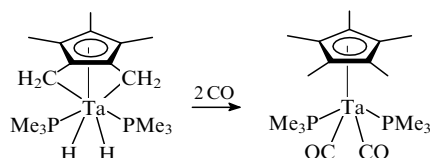


Hal = Cl, Br, I.

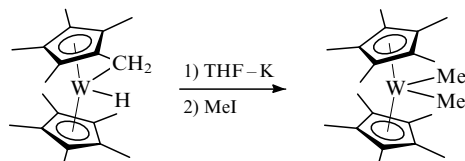
Взаимодействие нейтрального комплекса молибдена **43** с HCl также протекает с разрывом связи  $M-C_\alpha$  и образованием биядерного комплекса **44** с галогенидными мостиками.<sup>58</sup>



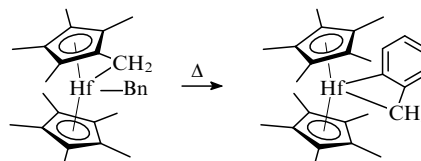
Разрыв двух связей  $M-C_\alpha$  происходит и при реакции комплекса Ta с CO.<sup>33</sup>



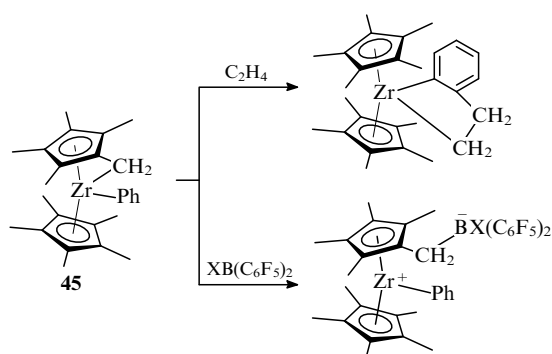
Разрыв связей  $M-C_\alpha$  осуществляется и при восстановлении комплексов.



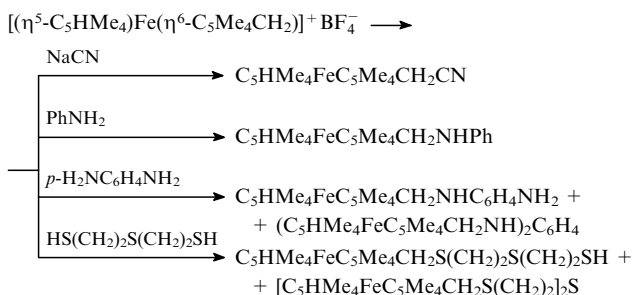
В ряде случаев в реакциях фульвеновых комплексов затрагиваются не только связи  $M-C_\alpha$ , но и связи атома металла с другими лигандами,<sup>15, 16, 59</sup> при этом в координационной сфере металла могут происходить весьма необычные превращения, например, *орто*-металлирование.



Нейтральный фульвеновый комплекс циркония **45** реагирует с этиленом и электрофильными боранами  $XB(C_6F_5)_2$  ( $X = H, C_6F_5$ ) с разрывом связи  $M-C_\alpha$ . В последнем случае образуется цвиттер-ионный комплекс, нашедший применение в гомогенном катализе.<sup>60, 61</sup>



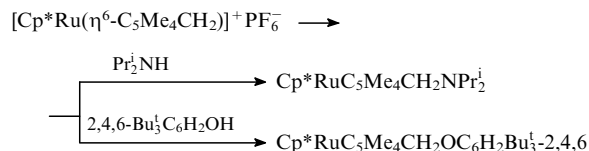
Реакционная способность неметилированных катионных фульвеновых комплексов  $[Cr^+MC_5H_4CR^1R^2]^+X^-$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ) была подробно изучена (преимущественно на примере производных ферроцена) в многочисленных работах отечественных и зарубежных авторов (см. обзоры<sup>62, 63</sup> и ссылки в них). Гораздо менее изучены метилированные производные. Опубликовано лишь несколько статей о свойствах катионных комплексов металлов, содержащих  $\eta^6-C_5Me_4CH_2$ -лиганд. Так, исследованы<sup>64</sup> реакции  $[C_5HMe_4FeC_5Me_4CH_2]^+BF_4^-$  с рядом нуклеофилов, при которых происходит разрыв связи  $Fe-CH_2$ .



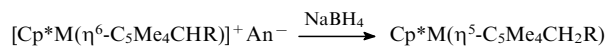
Реакции солей нонаметилрутенацилметилных катионов с нуклеофилами были изучены Кёлле с соавт.<sup>25, 65</sup> и Рыбинской с соавт.<sup>17</sup>



$M = Fe, Ru; An = PF_6, CF_3SO_3.$



В катионных комплексах связь  $\text{M}-\text{CHR}$  легко разрывается под действием  $\text{NaBH}_4$ , при этом происходит их восстановление до металлоценов.

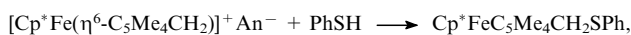


$\text{M} = \text{Fe}$ :  $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{Me}$ ;  $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ :  $\text{R} = \text{H}$ ;  $\text{An} = \text{BH}_4, \text{PF}_6$ .

В работах<sup>27,66</sup> изучены реакции катионных комплексов с наиболее типичными нуклеофилами.



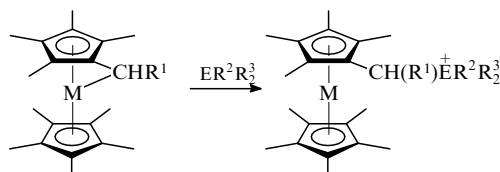
$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ;  $\text{An} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ .



$\text{An} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ .

Связи  $\text{C}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{S}$  в полученных нейтральных простых эфирах и тиоэфирах легко разрываются под действием кислот, при этом образуются исходные катионные соединения.

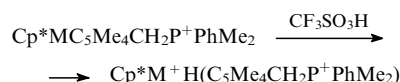
Соли металлоценилметильных (металлониевых) катионов легко реагируют с аминами и фосфинами с образованием солей аммония и фосфония (реакции «ониевого обмена»)<sup>67,68</sup>.



$\text{M} = \text{Os}$ :  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{ER}^2\text{R}^3 = \text{PPhMe}_2, \text{PPh}_3, \text{NMe}_3$ ;

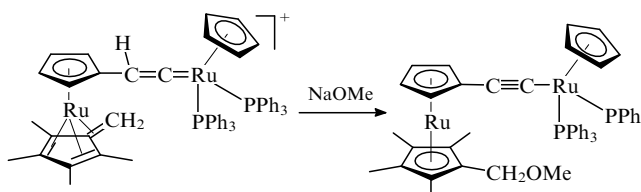
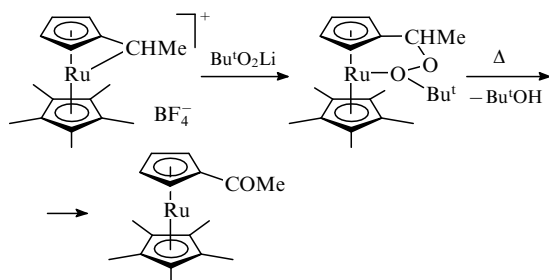
$\text{M} = \text{Ru}$ :  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{ER}^2\text{R}^3 = \text{PPhMe}_2$ ;  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{ER}^2\text{R}^3 = \text{PPh}_3$ .

В отличие от нейтральных эфиров и тиоэфиров, в катионных металлоценилметиламмониях и -фосфониях связи  $\text{C}-\text{N}$  и  $\text{C}-\text{P}$  при реакциях с  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  не разрываются, а идет протонирование по атому металла с образованием дикатионов.<sup>67</sup>



$\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ .

Изучено взаимодействие  $[\text{Cp}^*\text{RuC}_5\text{H}_4\text{CHMe}]^+$  с  $\text{Bu}^t\text{OOLi}$ ,<sup>38</sup> а также реакция катионного биядерного Ru-комплекса с  $\text{MeONa}$ .<sup>36</sup>



Эти реакции могут быть использованы для получения функциональных производных метилированных металлоценов и их аналогов.

## V. Структурные характеристики комплексов металлов с фульвеновым или аллилдиеновым лигандом

При обсуждении структурных характеристик рассматриваемых в этом обзоре комплексов следует прежде всего проследить как влияют величины ковалентных радиусов атомов переходных металлов 4–10 групп на структуру соединений и, в частности, на межатомные расстояния и валентные углы. Значения ковалентных радиусов металлов 4–10 групп были получены<sup>69</sup> на основании большого числа экспериментальных данных (табл. 2). Из табл. 2 видно, что радиусы атомов металлов 4 периода (3d-металлов) для элементов всех групп значительно меньше, чем радиусы атомов металлов 5 и 6 периодов (4d- и 5d-металлов<sup>†</sup>). Если проследить за изменениями радиусов по периодам, то можно увидеть, что для элементов 4 группы их значения максимальны, затем они плавно уменьшаются и достигают минимальных значений для элементов 9 группы, а для элементов 10 группы они вновь немного возрастают.

Таблица 2. Значения ковалентных радиусов переходных металлов (Å).<sup>69</sup>

| Период | Группа |      |      |      |      |      |      |
|--------|--------|------|------|------|------|------|------|
|        | 4      | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
| 4      | Ti     | V    | Cr   | Mn   | Fe   | Co   | Ni   |
|        | 1.56   | 1.49 | 1.46 | 1.38 | 1.34 | 1.29 | 1.35 |
| 5      | Zr     | Nb   | Mo   | Tc   | Ru   | Rh   | Pd   |
|        | 1.76   | 1.66 | 1.58 | 1.53 | 1.49 | 1.46 | 1.49 |
| 6      | Hf     | Ta   | W    | Re   | Os   | Ir   | Pt   |
|        | 1.77   | 1.66 | 1.59 | 1.51 | 1.50 | 1.47 | 1.43 |

Рассматривая структурные характеристики исследованных к настоящему времени нейтральных  $\text{L}_m\text{M}(\eta^6\text{-C}_5\text{R}_4^1\text{CR}^2\text{R}^3)$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{Ru}$ ;  $\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{Ar}, \text{CO}$ ;  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) и катионных  $[\text{Cp}^*\text{M}(\eta^6\text{-C}_5\text{R}_4^1\text{CR}^2\text{R}^3)]^+\text{An}^-$  ( $\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ;  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Ph}$ ) комплексов переходных металлов с фульвеновым лигандом (металлоценилметильных катионов) (табл. 3, 4), нельзя не заметить большого сходства между ними. Количество структурно охарактеризованных нейтральных аллилдиеновых (или диметиленциклопентенильных) комплексов с  $\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2$ -лигандом невелико. Так, имеется только одна работа, посвященная рентгеноструктурному исследованию комплекса  $\text{Ta} - (\text{Me}_3\text{P})_2\text{H}_2$ .  $\text{Ta}(\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2)_2$ ,<sup>33</sup> и одна работа<sup>82</sup>, в которой описана структура трех родственных комплексов Ti (см. ниже).

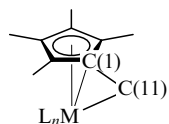
<sup>†</sup> Радиусы 5d-металлов из-за лантанидного сжатия очень мало отличаются между собой.

**Таблица 3.** Рентгеноструктурные характеристики комплексов переходных металлов с лигандами  $\eta^6\text{-C}_5\text{R}_4\text{CR}^2\text{R}^3$  и  $\eta^7\text{-C}_5\text{R}_3(\text{CR}^2\text{R}^3)_2$ .

| Соединение                                                                           | M—C(11), Å   | M—C(1), Å    | Угол $\alpha$ , град <sup>a</sup> | Ссылки |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|-----------------------------------|--------|
| $[\text{Cr}^*\text{Os}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$                         | 2.224        | 2.069        | 41.8                              | 68     |
| $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)(\text{cb})_2\text{Ta}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$ | 2.246        | 2.206        | —                                 | 41     |
| $(\text{PhCH}_2)(\text{cb})_2\text{Ta}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$            | 2.254        | 2.203        | —                                 | 41     |
| $\text{Cl}(\text{cb})_2\text{Ta}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$                  | 2.258        | 2.207        | —                                 | 41     |
| $[\text{CrRu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)]^+$                                   | 2.272        | 2.080        | 42.6                              | 70     |
| $[\text{CrRu}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$                                  | 2.267        | 2.071        | 41.5                              | 71     |
| $[\text{Cl}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{Ru}]_2$            | 2.268, 2.271 | 2.166, 2.172 | —                                 | 35     |
| $[\text{Cr}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$                         | 2.270        | 2.066        | 40.3                              | 72     |
| $(\text{cyclo-C}_8\text{H}_{12})\text{ClRu}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$       | 2.323        | 2.072        | 36                                | 40     |
| $\text{Cr}^*\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$       | 2.320        | 2.258        | 37                                | 59     |
| $(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Re}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$     | 2.36         | 2.14         | 39.6                              | 34     |
| $\text{Cr}^*\text{ZrPh}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$                           | 2.388        | 2.282        | 37                                | 15     |
| $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{H}_2\text{Ta}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}$ | 2.394        | —            | 33.4                              | 33     |
| $[\text{Cr}^*\text{Os}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]^+$   | 2.401        | 2.094        | —                                 | 73     |
| $[\text{CrOs}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]^+$                                  | 2.387        | 2.088        | —                                 | 74     |
| $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{W}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)$                   | 2.33         | 2.11         | 39                                | 54     |
| $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)$                            | 2.352        | 2.044        | 35                                | 75     |
| $[\text{Cr}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHPh})]^+$                         | 2.506        | 2.097        | —                                 | 73     |
| $[\text{CrRu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]^+$                                  | 2.482        | 2.098        | —                                 | 76     |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)$         | 2.374        | 2.125        | 38                                | 54     |
| $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)$                           | 2.548        | —            | 31                                | 77     |
| $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)]^+$                          | 2.567        | 1.968        | 23.6                              | 78     |
| $[\text{CrFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]^+$                                  | 2.715        | 2.009        | 20.7                              | 79     |

<sup>a</sup> Здесь и далее  $\alpha$  — угол наклона связи  $\text{C}_{\text{Cr}}\text{—CR}^2\text{R}^3$  к металлу.

В табл. 3 приведены рентгеноструктурные характеристики нейтральных и катионных  $\eta^6$ -фульвеновых комплексов металлов  $[\text{L}_m\text{MC}_5\text{R}_4\text{CR}^2\text{R}^3]^m + \text{An}_m^-$  (M — металлы 4–10 групп;  $\text{L}_m = \text{Cr}, \text{Cr}^*, \text{Ar}, \text{CO}, \text{PR}_3^3, \text{H}$ ;  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ;  $m = 0, 1, 2$ ), изученных к настоящему времени.



Данные для комплексов Ti вынесены в отдельную таблицу (табл. 4), так как требуют отдельного рассмотрения.

**Таблица 4.** Рентгеноструктурные параметры комплексов Ti с лигандами  $\eta^6\text{-C}_5\text{R}_4\text{CR}^2$  и  $\eta^7\text{-C}_5\text{R}_3(\text{CR}^2)_2$ .

| Соединение                                                                                      | M—C(11), Å                | M—C(1), Å    | Угол $\alpha$ , град | Ссылки |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|--------------|----------------------|--------|
| $\text{Cr}^*\text{Ti}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$                                        | 2.281                     | 2.093        | 35                   | 80     |
| <i>ansa</i> -( $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2$ )Ti( $\text{C}_5\text{Me}_3\text{PhCH}_2$ ) | 2.328                     | 2.156        | —                    | 81     |
| $\text{Cr}^*\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{OCMePh})\text{CH}_2\}$                       | 2.317                     | 2.281        | 36.3                 | 56     |
| $(\text{BnC}_5\text{Me}_4)\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CHPh})\text{CH}_2\}$           | 2.298, <sup>a</sup> 2.228 | 2.086, 2.072 | 44.0                 | 82     |
| $(\text{BnC}_5\text{Me}_4)\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_2\text{Bn}(\text{CH}_2)_2\}$           | 2.316, 2.252              | 2.117, 2.107 | 43.0                 | 82     |
| $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)_2$                                                 | 2.347, 2.348              | 2.256, 2.264 | 36 (37)              | 54     |

<sup>a</sup> Длина связи Ti—CHPh.

Из табл. 3 видно, что, несмотря на различия лигандного окружения атома металла M (лигандов  $\text{L}_m$ ) и заместителей в цикlopentadiенильном кольце, расстояния M—C(11) и M—C(1), как правило, сопоставимы между собой. Для соединений элементов третьего переходного (5d) ряда они несколько меньше, чем расстояния в комплексах металлов второго (4d) переходного ряда.

Наиболее короткие расстояния M—C(11) и M—C(1) найдены для 18-электронного катионного комплекса  $[\text{Cr}^*\text{Os}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+ \text{BPh}_4^-$ . Эти расстояния несколько больше в 16-электронных нейтральных «первичных» ( $\eta^6$ -6,6-Н,Н-фульвеновых) комплексах тантала. Обращают на себя внимание чуть большие и практически совпадающие между собой расстояния Ru—C(11) для катионных комплексов  $[\text{Cr}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{R}_4\text{CH}_2)]^+ \text{An}^-$  ( $\text{Cr}' = \text{Cr}, \text{Cr}^*$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) и нейтрального Ru-комплекса  $[\{\text{Cl}(\mu\text{-Cl})\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\}\text{Ru}]_2$ . В комплексе  $[(\text{cyclo-C}_8\text{H}_{12})\text{ClRu}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]$  расстояние Ru—C(11) несколько больше.

Данные табл. 3 свидетельствуют, что для 16-электронных соединений металлов 4 группы —  $[\text{Cr}^*\text{ZrPh}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]$  и  $[\text{Cr}^*\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]$  — а также для 18-электронных соединений металлов 6 группы —  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]$  и  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{W}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]$  — характерно увеличение расстояния M—C(11) при переходе по подгруппе снизу вверх (5d → 4d). Наблюдается увеличение расстояний M—C(11) и M—C(1) в 18-электронных комплексах металлов 8 группы при переходе от 4d-металлов (Ru) к 3d-металлам (Fe), несмотря на меньший ковалентный радиус атома железа.

Аналогичная картина наблюдается и для 18-электронных  $\eta^6$ -6,6-дифенилфульвеновых катионных комплексов металлов 8 группы  $[\text{CrM}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]^+$  (M = Os, Ru, Fe) и нейтральных комплексов металлов 6 группы  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{W}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)$ ,  $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)$ , а также для двух  $\eta^6$ -6-Н,6-Ph-фульвеновых катионных комплексов  $[\text{Cr}^*\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHAr})]^+$  (M = Os, Ar =  $\text{C}_6\text{F}_5$ ; M = Ru, Ar = Ph). Таким образом, для 18-электронных комплексов металлов 6 и 8 групп, а также для 16-электронных соединений 4 группы в большинстве случаев наблюдается уменьшение расстояний M—C(11) в рядах:  $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$ ;  $\text{Fe} > \text{Ru} > \text{Os}$ ;  $\text{Zr} > \text{Hf}$  (5d → 4d → 3d). Отмеченные закономерности явно свидетельствуют об увеличении степени взаимодействия неподеленной электронной пары (НЭП) атома металла с карбокатионным центром в катионных комплексах или с соответствующей вакантной орбиталью фульвенового лиганда в нейтральных комплексах в этих рядах. Из данных табл. 3 также видно, что для соединений металлов 8 группы и Cr-содержащих комплексов характерно увеличение расстояния M—C(11) при увеличении пространственных затруднений в фульвеновом лиганде (объема или размера заместителей), т.е. при переходе от первичных катионов  $[\text{Cr}^*\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+ \text{An}^-$  к третичным  $[\text{CrM}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]^+ \text{An}^-$  (M = Fe, Ru, Os). Аналогично ведут себя соответствующие нейтральные комплексы: расстояние M—C(11) увеличивается при переходе от  $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)$  к  $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)$ .

Более подробный анализ структурных данных, приведенных в табл. 3 и не включенных в нее, но имеющихся в оригинальных работах, показывает, что во всех нейтральных и катионных  $\eta^6\text{-C}_5\text{R}_4\text{CH}_2$ -комплексах металлов 4 (Zr, Hf), 6 (Mo, W) и 8 (Ru, Os) групп второго и третьего переходных рядов длина связи M—C(11) практически не отличается от длин связей металла с остальными атомами цикlopentadiенильного кольца фульвенового лиганда. Квантово-химические расчеты (см. ниже) свидетельствуют, что в катионных комплексах  $[\text{Cr}^*\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+ \text{An}^-$  (M = Ru, Os) имеет место почти полная локализация положительного заряда на атоме металла. Для всех этих соединений характерно значительное донорно-акцепторное взаимодействие одной НЭП

атома металла (Fe и особенно Ru и Os) с карбокатионным центром. В случае двухзарядных комплексов металлов 8 группы осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие двух НЭП атома металла (Ru, Os и, в меньшей степени, Fe) с двумя карбокатионными центрами. Такие катионные соединения получили название металлониевых.<sup>83</sup> По-видимому, нейтральные фульбеновые или аллилдиеновые комплексы, в которых длина связи М—C(11) близка к длинам связей атома металла с атомами углерода Cr- или Cr\*-кольца и в которых существует значительное донорно-акцепторное взаимодействие одной или двух НЭП атома металла (Ti, Zr, Hf, Ta, Mo, W, Ru и, в меньшей степени, Cr) с одной или двумя вакантными орбиталями фульбенового или аллилдиенового лиганда (см. ниже), имеет смысл называть нейтральными металлониевыми. При их образовании из исходных циклопентадиенильных комплексов фактически происходит увеличение гаптности атома металла  $\eta^5 \rightarrow \eta^6 \rightarrow \eta^7$ . Структура таких комплексов лучше всего может быть описана резонансными формами **B** ( $\sigma, \eta^5$ ) и **D** ( $\sigma, \sigma, \eta^5$ ) соответственно. Напомним, что при образовании катионных ониевых  $ER_n^+$  (E = N, P, As, O, S, I; R = H, Me), анионных («обратных») ониевых  $ER_n^-$  (E = B, Al; R = H, F, Cl) или нейтральных «ониевых»  $Me_3N \cdot BH_3$  или  $Et_3N \cdot BF_3$  (для них также характерно взаимодействие НЭП донора с вакантной орбиталью акцептора) комплексов органических или элементорганических соединений переходных элементов из соответствующих предшественников тоже происходит увеличение координационного числа центрального атома на единицу.

Для комплексов Ti существует возможность непосредственного сравнения структур с  $\eta^6-C_5R_4CR_2^-$  и  $\eta^7-C_5R_3(CR_2)_2$ -лигандами. Первая особенность, которую можно отметить при сравнении данных табл. 3 и 4, — это меньшие расстояния М—C(11) для комплексов Ti, чем для аналогичных соединений Zr и Hf, что, по-видимому, является следствием меньшего ковалентного радиуса Ti. Длина связи Ti—CH<sub>2</sub> в 15-электронном комплексе  $Cr^*Ti(C_5Me_4CH_2)$  практически такая же или даже немного больше, чем в 16-электронных комплексах с  $\eta^7-C_5Me_3(CH_2)_2^-$  и  $\eta^7-C_5Me_3(CHPh)CH_2$ -лигандами. В комплексе  $Ti(C_5H_4CPh_2)_2$  связи Ti—CPh<sub>2</sub> (как и в комплексах Cr, Fe, Ru, Os) длиннее, чем связи Ti—CH<sub>2</sub> в других соединениях. Следует отметить также увеличение расстояний Ti—CH<sub>2</sub> в комплексе *ansa*-(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>)Ti(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>PhCH<sub>2</sub>) и в комплексе  $Cr^*Ti\{C_5Me_3(OSiMe_2Ph)CH_2\}$ , содержащем фрагмент TiC(Me)(Ph)O.

## VI. Спектральные характеристики комплексов

### 1. Химические сдвиги

Методом ЯМР изучено значительно большее число фульбеновых и аллилдиеновых комплексов, так как в этом случае не требуется выращивать кристаллы. Учитывая, что для ряда соединений получение хороших кристаллов затруднено или вообще невозможно, значение спектроскопии ЯМР трудно переоценить. Спектральные данные, полученные методом ЯМР, являются комплементарными к данным рентгеноструктурного анализа. Они (с учетом определенных ограничений) позволяют выявить те же закономерности, что и метод РСА.

О степени взаимодействия атома металла с карбокатионным центром или вакантной орбиталью во всех изученных катионных и нейтральных комплексах можно судить, анализируя величины химических сдвигов ( $\delta$ ) ядер атомов C(11) в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C. Разумеется, определенные закономерности изменений химических сдвигов просматриваются и в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H, но они, как правило, значительно менее

наглядны, чем соответствующие изменения в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C, поэтому спектры ЯМР <sup>1</sup>H фульбеновых и аллилдиеновых комплексов в данном обзоре не рассматриваются. В табл. 5–7 приведены значения химических сдвигов ядер атомов C(11) в нейтральных и катионных комплексах  $[L_nM(\eta^6-C_5R_4CR_2R^3)]^{m+}$  и  $[L_nM\{\eta^7-C_5Me_3(CH_2)_2\}]^{m+}$  ( $m = 0, 1$ ).

Из данных табл. 5–7 видно, что для большинства первичных, вторичных и третичных катионных и нейтральных комплексов происходит увеличение экранирования ядер <sup>13</sup>C (уменьшение значений  $\delta$ ) групп CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> (CH<sub>2</sub>, CHMe, CHPh, CHMes, CHC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, CMe<sub>2</sub>, CPh<sub>2</sub>) сверху вниз по подгруппам. Таким образом, результаты исследований методом ЯМР коррелируют с результатами РСА, которые показывают, что происходит уменьшение расстояния М—C(11) и увеличение угла  $\alpha$  в тех же последовательностях (т.е. в рядах: Ti—Zr—Hf, Cr—Mo—W и Fe—Ru—Os). Таким образом, оба физических метода приводят к одинаковому заключению о возрастании донорно-акцепторного взаимодействия НЭП атома металла с карбокатионным центром или с вакантной орбиталью при переходе от одного металла к другому сверху вниз по подгруппам.

Влияние атома металла (увеличение экранирования ядер углерода C(11) сверху вниз по подгруппе) часто проявляется в том, что значения  $\delta$  для элементов разных групп, но одного периода весьма близки друг другу. Влияние атома металла

**Таблица 5.** Значения химических сдвигов  $\delta(^{13}C)$  ядра атома C(11) «первичных» нейтральных и катионных  $\eta^6$ -6,6-Н<sub>2</sub>-фульбеновых и  $\eta^7$ -аллилдиеновых комплексов металлов.

| Соединение                                           | $\delta(^{13}C)$ , м.д. | Ссылки |
|------------------------------------------------------|-------------------------|--------|
| $[Cr^*Fe(C_5Me_4CH_2)]^+$                            | 90.7                    | 84, 85 |
| $Cl(cb)_2Ta(C_5Me_4CH_2)$                            | 90.7                    | 41     |
| $(PhCH_2)(cb)_2Ta(C_5Me_4CH_2)$                      | 89.6                    | 41     |
| $[CpFe(C_5H_4CH_2)]^+$                               | 88.6                    | 86     |
| $[Cr^*Ru\{C_5Me_3(CH_2)_2\}]^{2+}$                   | 88.4                    | 87     |
| $(Me_3SiCH_2)(cb)_2Ta(C_5Me_4CH_2)$                  | 88.4                    | 41     |
| $(BnC_5Me_4)Ti\{C_5Me_3(CHPh)CH_2\}$                 | 81.0                    | 82     |
| $[Cr^*Ru(C_5Me_4CH_2)]^+$                            | 74.6                    | 72     |
| $(C_5HMe_4)TiMe(C_5HMe_3CH_2)$                       | 74.4                    | 88     |
| $[(\eta^5-C_9H_7)Ru(C_5Me_4CH_2)]^+$                 | 73.9                    | 89     |
| $(PhC_5Me_4)Ti\{C_5Me_2Ph(CH_2)_2\}$                 | 71.3; 73.2              | 82     |
| $(4-FC_6H_4C_5Me_4)Ti\{C_5Me_2(C_6H_4F-4)(CH_2)_2\}$ | 71.3; 72.7              | 82     |
| $Cr^*TiMe(C_5Me_4CH_2)$                              | 73.9                    | 55     |
| $(CO)_3Cr(C_5H_4CH_2)$                               | 73.4                    | 73     |
| $[Cp(PPh_3)_2Ru = C = CHC_5H_4Ru(C_5Me_4CH_2)]^+$    | 71.7                    | 36     |
| $Cr^*Hf(CH_2Ph)(C_5Me_4CH_2)$                        | 71.2                    | 59     |
| $[Cr^*Os\{C_5Me_3(CH_2)_2\}]^{2+}$                   | 71.1                    | 87     |
| $[CpRu(C_5Me_4CH_2)]^+$                              | 69.4                    | 89     |
| $(BnC_5Me_4)Ti\{C_5Me_2Bn(CH_2)_2\}$                 | 68.19; 68.29            | 82     |
| $Cr^*Ti\{C_5Me_3(CH_2)_2\}$                          | 67.7                    | 55     |
| $[Cr^*OsH(C_5Me_4CH_2)]^{2+}$                        | 66.5                    | 23     |
| $Cr^*Zr(Ph)(C_5Me_4CH_2)$                            | 63.5                    | 15     |
| $Cr^*Zr\{C_5Me_3(CH_2)_2\}$                          | 56.5                    | 55     |
| $Cr^*Mo\{C_5Me_3(CH_2)_2\}$                          | 56.2                    | 16     |
| $[Cr^*Os(C_5Me_4CH_2)]^+$                            | 55.4                    | 68     |
| $[Cr^*Re\{C_5Me_3(CH_2)_2\}]^+$                      | 53.8                    | 16     |
| $Cr^*WCl(C_5Me_4CH_2)$                               | 51.1                    | 90     |
| $Cr^*W\{C_5Me_3(CH_2)_2\}$                           | 45.9                    | 16     |
| $(Me_3P)_2H_2Ta\{C_5Me_3(CH_2)_2\}$                  | 45.0                    | 33     |
| $[Cr^*ReH(C_5Me_4CH_2)]^+$                           | 45.0                    | 16     |
| $Cr^*Re(C_5Me_4CH_2)$                                | 36.9                    | 16     |
| $Cr^*WH(C_5Me_4CH_2)$                                | 35.3                    | 16     |

**Таблица 6.** Значения химических сдвигов  $\delta(^{13}\text{C})$  ядра атома C(11) «вторичных» нейтральных и катионных  $\eta^6$ -6-R-6-H-фульвеновых комплексов металлов.

| Соединение                                                                            | $\delta(^{13}\text{C})$ , м.д. | Ссылки |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------|
| $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHMe})]^+$                                    | 119.5                          | 86     |
| $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHMe})]^+$                           | 100.1                          | 38     |
| $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHPh})]^+$                         | 144.5                          | 91     |
| $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHPh})]^+$                          | 132.1                          | 92, 93 |
| $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHPh})]^+$                                    | 122.2                          | 94     |
| $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHPh})]^+$                          | 104.4                          | 96     |
| $[\text{CpRu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHPh})]^+$                                    | 101.2                          | 94     |
| $[\text{Cp}^*\text{Os}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHPh})]^+$                          | 83.9                           | 93     |
| $[\text{CpOs}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHPh})]^+$                                    | 79.0                           | 94     |
| $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHMes})]^+$                         | 137.5                          | 92     |
| $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHMes})]^+$                         | 134.5                          | 93     |
| $[\text{Cp}^*\text{Os}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHMes})]^+$                         | 102.4                          | 93     |
| $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHC}_6\text{F}_5)]^+$               | 83.9                           | 93     |
| $(\text{BnC}_5\text{Me}_4)\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CHPh})\text{CH}_2\}$ | 90.2                           | 82     |
| $[\text{Cp}^*\text{Os}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHC}_6\text{F}_5)]^+$               | 55.4                           | 93     |

**Таблица 7.** Значения химических сдвигов  $\delta(^{13}\text{C})$  ядра атома C(11) «третичных» нейтральных и катионных  $\eta^6$ -6,6-R<sub>2</sub>-фульвеновых комплексов металлов.

| Соединение                                                          | $\delta(^{13}\text{C})$ , м.д. | Ссылки |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------|
| $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2)]^+$                 | 158.6                          | 86     |
| $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]^+$      | 201.0                          | 91     |
| $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]^+$                 | 171.6                          | 94     |
| $[\text{CpRu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]^+$                 | 139.6                          | 94     |
| $(\text{CO})\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)_2$          | 132.1                          | 54     |
| $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)$          | 126.0                          | 77     |
| $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)$ | 103.0                          | 54     |
| $[\text{CpOs}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]^+$                 | 95.7                           | 94     |

часто компенсирует не только влияние заряда (см. ниже), но иногда и влияние степени замещения атома углерода C(11).

Близость значений  $\delta$  для катионных комплексов Ru и особенно Os к таковым для нейтральных фульвеновых комплексов Ti, Zr, Mo, W и др. аналогичного строения, по-видимому, косвенно подтверждает сделанный на основе расчетов расширенным методом Хюккеля (PMX)<sup>97</sup> вывод о локализации основной доли положительного заряда в этих комплексах на атоме металла, а не на группе CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>. В то же время необходимо отметить, что более или менее корректное сравнение значений  $\delta$  ядер углерода групп CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> возможно лишь для изоструктурных соединений или соединений с близкими структурами, так как в общем случае влиянием других лигандов (лигандным окружением) пренебречь нельзя.

Из данных табл. 5 можно видеть, что в случае 18-электронных комплексов металлов 6, 7 и 8 групп с  $\eta^7$ -диметиленциклопентадиенильными лигандами происходит уменьшение значений  $\delta$  при уменьшении общего заряда комплекса, т.е. в ряду: двухзарядный > однозарядный > нейтральный. Отмеченная особенность представлена в табл. 8.

Вследствие этого для 18-электронных комплексов металлов 6, 7 и 8 групп (W, Re, Ru, Os) характерно увеличение значений  $\delta$  при переходе от  $\eta^6$ -монометиленовых (нейтральных или однозарядных) к  $\eta^7$ -диметиленовым соединениям (одно- или двухзарядным). В то же время для нейтральных 16-электронных комплексов Ti не удается выявить какую-либо зависимость в изменениях химических сдвигов при

**Таблица 8.** Значения химических сдвигов  $\delta(^{13}\text{C})$  ядра атома C(11) в комплексах  $[(\eta^5\text{-Cr}^*)\text{M}\{\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}]^{n+}$  ( $n = 0, 1, 2$ ).

| M  | $\delta(^{13}\text{C})$ , м.д. | Заряд | Ссылки |
|----|--------------------------------|-------|--------|
| Mo | 56.2                           | 0     | 16     |
| Ru | 88.4                           | 2+    | 87     |
| W  | 45.9                           | 0     | 16     |
| Re | 53.8                           | 1+    | 16     |
| Os | 71.1                           | 2+    | 87     |

переходе от  $\eta^6$ -монометиленовых к  $\eta^7$ -диметиленовым соединениям, так же как и изменений рентгеноструктурных характеристик.

Необходимо отметить, что для первичных CH<sub>2</sub>-производных выявить закономерности в изменениях величин  $\delta$  в зависимости от природы атома металла, заряда или каких-либо других электронных эффектов легче, чем для вторичных CHR<sup>1</sup>- и третичных CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-комплексов из-за пространственного и электронного влияния заместителей R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup>. Наблюдаемые уменьшения значений  $\delta$  при переходе сверху вниз по подгруппам, по-видимому, вполне закономерны, так как для переходных металлов характерно увеличение диффузности атомных орбиталей металла при переходе сверху вниз по подгруппам. На основании расчетов PMX<sup>95</sup> для катионных комплексов металлов 8 группы —  $[\text{Cr}^*\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$  (M = Fe, Ru, Os) — было показано, что происходит возрастание порядка связей M—C(11) ( $0.01 < 0.16 < 0.22$ ) в ряду Fe << Ru < Os. Увеличение длины связи при уменьшении ее порядка общеизвестно. Константа экранирования  $\sigma$  (или ее парамагнитная составляющая  $\sigma_r$ , вносящая наибольший вклад в эту константу) является функцией зарядовой плотности и порядка связи M—C(11). Поэтому становится понятным наблюдаемое уменьшение величин  $\delta$  ядер углерода C(11) для катионов  $[\text{Cr}^*\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$  в ряду Fe > Ru > Os. По-видимому, аналогичные закономерности характерны и для катионных и нейтральных  $\eta^6$ -C<sub>5</sub>R<sub>4</sub><sup>1</sup>CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-комплексов металлов других групп.

## 2. Константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> $\eta^6$ - и $\eta^7$ -нейтральных и катионных комплексов

Кроме данных по химическим сдвигам при установлении структуры фульвеновых комплексов часто используют значения констант спин-спинового взаимодействия (КССВ, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>) ядра углерода групп CHR катионных и нейтральных комплексов. К сожалению, систематических исследований величин КССВ изоструктурных катионных и нейтральных  $\eta^6$ -комплексов металлов 4–8 групп не проводили. В литературе имеется довольно большое число отдельных разрозненных примеров значений <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>. Они приведены в табл. 9.

Видно, что значения КССВ (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub>) группы CH<sub>2</sub> в ряду первичных  $[\text{Cr}^*\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$  (M = Fe, Ru, Os) и группы CHR в ряду вторичных  $[\text{Cr}^*\text{Os}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHC}_6\text{F}_5)]^+$  и  $[\text{CpM}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHPh})]^+$  (M = Ru, Os) катионных монометиленовых комплексов металлов 8 группы, а также их нейтральных аналогов практически не зависят от природы металла.

В то же время значения КССВ исследованных двухзарядных диметиленовых комплексов  $[\text{Cr}^*\text{M}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}]^{2+}$  (M = Ru, Os) и их нейтральных аналогов (табл. 10) показывают, что эти величины несколько возрастают при переходе от нейтральных комплексов к двухзарядным. Однако в целом приведенные данные свидетельствуют, что значения КССВ для катионных и нейтральных соединений, в отличие от величин углов наклона связей C<sub>Cr</sub>—CHR к металлу ( $\alpha$ ), расстояний M—C<sub>2</sub>R и значений химических сдвигов  $\delta$ , мало

Таблица 9. Значения КССВ ( $^1J_{\text{CH}}$ ) атома C(11).

| Соединение                                                                     | $^1J_{\text{CH}}$ , Гц | Ссылки |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------|
| $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CO})_2\text{Re}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$ | 162.0                  | 34     |
| $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$                       | 157.7                  | 16     |
| $\text{Cp}^*\text{W}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$                        | 151.3                  | 16     |
| $\text{Cp}^*\text{ZrPh}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$                     | 144.8                  | 15     |
| $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$ | 142.0                  | 59     |
| $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$                   | 164.7                  | 84, 85 |
| $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$                   | 164.2                  | 72     |
| $[\text{Cp}^*\text{Os}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$                   | 166.0                  | 68     |
| $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$ | 167.2                  | 89     |
| $[\text{CpRu}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$                            | 167.0                  | 89     |
| $[\text{CpRu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHPh})]^+$                             | 163.2                  | 94     |
| $[\text{CpOs}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHPh})]^+$                             | 164.9                  | 94     |
| $[\text{Cp}^*\text{Os}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHC}_6\text{F}_5)]^+$        | 167.9                  | 93     |
| $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CHMe})]^+$                   | 163.6                  | 93     |
| $\text{Cp}^*\text{ReH}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$                      | 162.4                  | 16     |
| $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)]^+$                             | 165                    | 86     |
| $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHMe})]^+$                             | 165                    | 86     |
| $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHPr})]^+$                             | 163                    | 86     |
| $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHBu})]^+$                             | 158                    | 86     |
| $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHPh})]^+$                             | 160                    | 86     |

Таблица 10. Значения КССВ ( $^1J_{\text{CH}}$ ) двухзарядных комплексов и их нейтральных аналогов.

| Соединение                                                            | $^1J_{\text{CH}}$ , Гц | Ссылки |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------------|--------|
| $\text{Cp}^*\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}$        | 160.0                  | 55     |
| $\text{Cp}^*\text{Zr}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}$        | 148.0                  | 55     |
| $\text{Cp}^*\text{Mo}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}$        | 154.0                  | 16     |
| $\text{Cp}^*\text{W}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}$         | 152.0                  | 16     |
| $[\text{Cp}^*\text{Ru}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}]^{2+}$ | 171.2                  | 87     |
| $[\text{Cp}^*\text{Os}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}]^{2+}$ | 172.3                  | 87     |

связаны со степенью взаимодействия металла с карбокатионным центром или вакантной орбиталью.

## VII. Квантово-химическое описание комплексов

Электронное строение  $\alpha$ -ферроцендиметильного катиона (катионного фульвенового комплекса)  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)]^+$  было впервые рассчитано РМХ с самосогласованием по зарядам.<sup>96</sup> Глейтеру и Сиджеру<sup>96</sup> удалось предсказать наиболее характерную особенность структуры комплексов такого типа, а именно нарушение плоскостного характера фульвенового лиганда, которое проявляется в отклонении атома углерода  $\text{CH}_2$ -группы к атому металла (угол  $\alpha$ ) на  $40^\circ$ . Они также показали, что в этом монокатоне заряд на атоме Fe равен 0.5, а оставшаяся часть заряда (0.5) делокализована по всем атомам углерода лигандов. Позже было показано, что нейтральные и катионные комплексы  $[\text{L}_n\text{M}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CR}^1\text{R}^2)]^m$  ( $\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_3\text{Cr}$ ,  $m = 0$ ;  $\text{L}_n\text{M} = \text{CpFe}$ ,  $m = 1$ ) с фульвеновым лигандом имеют аналогичное строение.<sup>97</sup> В более поздней работе<sup>95</sup> с применением РМХ для ряда монокаатионов  $[\text{Cp}'\text{M}(\text{C}_5\text{R}_4\text{CH}_2)]^+$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ;  $\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) были рассчитаны значения углов  $\alpha$ , величины энергетических щелей ( $\Delta E = E_{\text{HВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$ ), значения зарядов на атомах металла ( $Q$ ) и  $\text{CH}_2$ -группах ( $q$ ) и порядков связи по Малликену (табл. 11).

Интересно, что минимуму полной энергии (т.е. наиболее эффективному взаимодействию  $\text{Mo}-\text{CH}_2$ ) в нейтральном фульвеновом комплексе  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)$  отвечает

Таблица 11. Энергетические и зарядовые характеристики катионов  $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{C}_5\text{R}_4\text{CH}_2)]^+$  по данным расчета РМХ.<sup>95</sup>

| R  | M  | $\alpha$ , град | $\Delta E$ , эВ | $Q(\text{M})$ | $q(\text{CH}_2)$ |
|----|----|-----------------|-----------------|---------------|------------------|
| H  | Fe | 5.0             | 1.28            | 0.25          | 0.36             |
| H  | Ru | 41.5            | 1.68            | 1.48          | 0.04             |
| H  | Os | 35.0            | 0.85            | 0.85          | 0.12             |
| Me | Fe | 26.0            | 1.33            | 0.10          | 0.31             |
| Me | Ru | 40.3            | 2.53            | 1.35          | -0.13            |
| Me | Os | 41.8            | 3.32            | 0.84          | -0.08            |

угол  $\alpha = 35^\circ$  (см.<sup>54</sup>), что хорошо коррелирует с экспериментальными значениями угла  $\alpha$  ( $37-39^\circ$ ), найденного для  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{R}^1)\text{M}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{CR}^2)$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Ph}$ ). Аналогичные расчеты для нейтрального фульвенового комплекса  $(\text{CO})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)$  дают значение  $\alpha = 21^\circ$  (по данным РСА угол  $\alpha$  в этом комплексе равен  $35^\circ$ ).<sup>75</sup>

В работе<sup>98</sup> с помощью РМХ рассчитаны величины энергий молекулярных орбиталей ряда нейтральных комплексов Ti —  $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiMe}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$ ,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{TiMe}(\eta^6\text{-C}_5\text{HMe}_3\text{CH}_2)$ ,  $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$  и  $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiMe}\{\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}$ . Для катионных комплексов  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Os}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)]^+$  и  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Os}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}]^{2+}$  с использованием РМХ рассчитаны<sup>87</sup> значения углов  $\alpha$  ( $40$  и  $35^\circ$  соответственно) и проведено сравнение этих значений со значениями, полученными в эксперименте для комплекса  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Os}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$  ( $\alpha = 41.8^\circ$ ).<sup>95</sup> Рассчитанное значение длины связи  $\text{Os}-\text{CH}_2$  в комплексе  $[\text{CpOs}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}]^{2+}$  равно  $2.33 \text{ \AA}$ .<sup>99</sup>

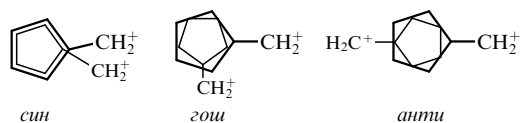
Рассчитанные с использованием теории функционала плотности значения длин связей  $\text{M}-\text{C}(11)$ ,  $\text{M}-\text{C}(1)$  и углов наклона  $\alpha$  в 18-электронных одно- и двухзарядных катионных комплексах металлов 8 группы с  $\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2$ - и  $\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2$ -лигандами<sup>100</sup> приведены в табл. 12. Из данных табл. 12 видно, что происходит увеличение рассчитанных длин связей  $\text{M}-\text{C}(11)$  при переходе от  $\eta^6$ -комплексов к  $\eta^7$ -комплексам. Это свидетельствует о некотором уменьшении взаимодействия металл-карбокатионный центр в двухзарядных комплексах по сравнению с аналогичными однозарядными комплексами. Сравнение данных табл. 3 (данные РСА) и 12 (данные расчетов методом DFT) показывает, что строение комплексов в кристалле и в газовой фазе несколько различается. При более детальном рассмотрении данных, опубликованных в оригинальных работах,<sup>100, 101</sup> можно сделать заключение, что при переходе из газовой

Таблица 12. Рассчитанные геометрические параметры в катионных комплексах металлов 8 группы с  $\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2$ - и  $\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2$ -лигандами.<sup>23, 100</sup>

| Соединение                                                            | $\text{M}-\text{C}(11)$ , Å | $\text{M}-\text{C}(1)$ , Å | Угол $\alpha$ , град |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------|
| $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$          | 2.324                       | 2.020                      | 34.0                 |
| $[\text{Cp}^*\text{Fe}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}]^{2+}$ | 2.504;<br>2.511             | 2.064;<br>2.063            | 25.03;<br>24.58      |
| $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$          | 2.410                       | 2.156                      | 32.4                 |
| $[\text{Cp}^*\text{Ru}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}]^{2+}$ | 2.456;<br>2.456             | 2.200;<br>2.192            | 24.62;<br>24.30      |
| $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^{2+}$                  | 2.586;<br>2.547             | 2.194;<br>2.187            | 25.91;<br>27.87      |
| $[\text{Cp}^*\text{Os}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$          | 2.341                       | 2.158                      | 36.9                 |
| $[\text{Cp}^*\text{Os}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}]^{2+}$ | 2.401;<br>2.395             | 2.195;<br>2.182            | 31.24;<br>31.11      |
| $[\text{Os}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^{2+}$                  | 2.441;<br>2.441             | 2.180;<br>2.180            | 32.5;<br>32.5        |

фазы в конденсированное (кристаллическое) состояние больше всего изменяются длины связей  $M-C(11)$ , в то время как длины связей металла с другими атомами лиганда меняются незначительно. Аналогичные выводы были сделаны авторами работы<sup>70</sup>, в которой выполнен РСА и проведены DFT-расчеты катионного комплекса  $[CrRu(C_5H_4CH_2)]^+$ . Для двух- и особенно трехзарядных комплексов (см. ниже) также характерны структурные изменения при переходе из газовой фазы в конденсированное состояние (раствор).

В работах<sup>99,100</sup> приведены значения углов  $\alpha$  и других геометрических параметров, зарядовых характеристик и энергий вращения для *син*, *гош*- и *анти*-конформеров катионных комплексов  $[M(C_5Me_4CH_2)_2]^{2+}$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ). Расчеты PMX показали,<sup>99</sup> что из трех возможных конформеров (*син*, *гош* и *анти*) в газовой фазе и в растворах наиболее термодинамически устойчивыми являются *гош*-конформеры.



Рассчитанные значения углов  $\alpha$  для *гош*-конформеров комплексов  $Fe, Ru$  и  $Os$  равны 30, 40 и 40° (данные PMX<sup>99</sup>), а длины связей  $M-C(11)$  — 2.43, 2.20 и 2.22 Å соответственно.

В *гош*-конформере энергия перекрытия соответствующих орбиталей атома металла и лигандов превышает энергию кулоновского отталкивания (последняя минимальна в *анти*-конформере). Это неудивительно, так как согласно тем же расчетам,  $CH_2$ -группы практически не несут положительного заряда, последний почти полностью локализован на атоме металла. Результаты расчетов PMX строения двухзарядных комплексов (доминирование *гош*-конформеров) подтверждены данными спектров ЯМР  $^1H$ .<sup>99</sup>

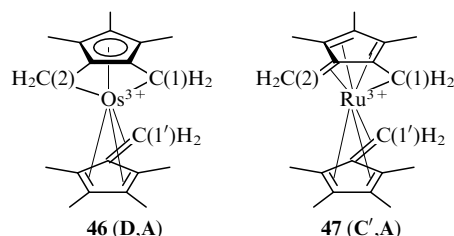
Большая термодинамическая устойчивость *гош*-конформеров для рутениевых комплексов подтверждена и более поздними расчетами (DFT *ab initio*).<sup>100</sup> В то же время для осмиевого аналога энергии *анти*- и *гош*-конформеров совпадают.<sup>23</sup> Расчеты методом DFT свидетельствуют о большей термодинамической устойчивости 1,2-диметиленовых комплексов по сравнению с 1,1'-диметиленовыми.<sup>100</sup> Из данных этих же расчетов (см. табл. 12) следует, что в комплексах  $[Cr^*Ru\{C_5Me_3(CH_2)_2\}_2]^{2+}$  и  $[Os\{C_5Me_4CH_2\}_2]^{2+}$  расстояния от атома металла до обоих карбокатионных центров одинаковы, а в  $[Cr^*Os\{C_5Me_3(CH_2)_2\}_2]^{2+}$  и  $[Ru\{C_5Me_4CH_2\}_2]^{2+}$  различны. В то же время в конденсированном состоянии (в растворе) во всех четырех комплексах взаимодействие атома металла с обоими карбокатионными центрами совершенно одинаково, о чем свидетельствуют данные спектров ЯМР  $^{13}C$  (наличие одного сигнала ядер атомов  $C(11)$ ). Таким образом, и в этом случае наблюдаются некоторые различия в строении катионных частиц в газовой фазе и в растворе.

### VIII. Триметиленовые комплексы

Представление  $\eta^6$ -фульвеновых и  $\eta^7$ -аллилдиеновых комплексов в виде «специфического» резонансного гибрида структур  $A \leftrightarrow B$  или  $C \leftrightarrow D$  (см. раздел II) имеет особое значение при описании строения комплексов, содержащих три метиленовые группы в молекуле. При этом следует отметить, что вся совокупность химических, спектральных, структурных и расчетных данных, имевшихся до недавнего времени, не позволяла четко и однозначно различать структуры моно- и диметиленовых комплексов. По-видимому, необходимо постулировать, что для форм **B** ( $\sigma, \eta^5$ ) и **D** ( $\sigma, \sigma, \eta^5$ ) характерно более значительное донорно-accep-

торное взаимодействие НЭП металла с вакантными орбиталями атома (атомов) углерода и, следовательно, более короткие связи  $M-C(11)$  и большие углы наклона связи  $C(1)-C(11)$  к атому металла, чем для форм **A** и **C**. Эти более короткие связи можно назвать металлониевыми.<sup>101</sup>

Комплексы, содержащие три метиленовые группы в молекуле, были получены при окислении декаметилметаллоценов или монокатионов **8** ( $M = Ru, Os$ ) молекулярным кислородом в растворе  $CF_3SO_3H$ .<sup>20,39</sup> Их строение описано в работах<sup>22,101</sup>. Известно, что атомы металлов 8 группы ( $Fe, Ru, Os$ ) на трех несвязывающих орбиталях содержат три неподеленные электронные пары, способные взаимодействовать с тремя вакантными орбиталями атомов углерода трех карбокатионных центров, или, другими словами, способные стабилизировать соединения, содержащие три  $CH_2$ -группы. Согласно расчетам, в этих соединениях основная доля положительного заряда локализована на атоме металла.<sup>22,101</sup> Однако необходимо отметить, что, как показывают DFT-расчеты, в диметиленовых комплексах  $[Cr^*M\{\eta^7-C_5Me_3(CH_2)_2-1,2\}]^{2+}$  и  $[M(\eta^6-C_5Me_4CH_2)_2]^{2+}$  ( $M = Ru, Os$ ) длины обеих связей  $M-CH_2$  в газовой фазе либо равны, либо близки (см. табл. 12).<sup>100</sup> В то же время в триметиленовом комплексе осмия **46** связь  $Os-C(1')H_2$  значительно длиннее (2.768 Å), чем две другие связи  $Os-C(1)H_2$  и  $Os-C(2)H_2$  (2.431 и 2.435 Å соответственно), углы  $\alpha$  равны 27.2, 26.2 и 20.4° соответственно, т.е. данный комплекс имеет структуру **D** ( $\sigma, \sigma, \eta^5$ ), **A** ( $\eta^2, \eta^4$ ). Для Ru-аналога **47** связь  $Ru-C(1)H_2$  значительно короче (2.442 Å) связей  $Ru-C(2)H_2$  и  $Ru-C(1')H_2$  (2.925 и 2.950 Å соответственно), углы  $\alpha$  равны 20.8, 13.4 и 11.7° соответственно, т.е. трикацион имеет структуру **C'** ( $\sigma, \eta^2, \eta^4$ ), **A** ( $\eta^2, \eta^4$ ). Или другими словами, для осмиевого комплекса **46** характерно наличие двух металлониевых связей и одного фульвенового фрагмента, а для рутениевого аналога **47** — одной металлониевой связи и двух фульвеновых фрагментов. При этом пространственная структура обоих комплексов аналогична таковой для *гош*-конформеров соответствующих комплексов **13**.



Таким образом, согласно DFT-расчетам, в газовой фазе триметиленовые комплексы рутения и осмия имеют различное строение, причем для  $Os$ -соединения характерно наличие двух, а для  $Ru$ -аналога — одной короткой связи. Последнее свидетельствует об увеличении взаимодействия атома металла с карбокатионными центрами сверху вниз по подгруппе. Эта закономерность была отмечена выше для моно- (**8**) и диметиленовых (**12**) комплексов, однако в случае комплексов **46** и **47** она проявляется наиболее явно.

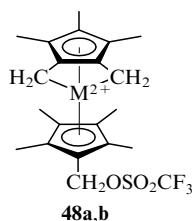
Наличие в молекулах комплексов **46** и **47** трех метиленовых групп однозначно доказано методом спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  (табл. 13).<sup>20,22,39,101</sup> Согласно данным спектров ЯМР, структуры  $Ru$ - и  $Os$ -содержащих производных аналогичны. Следует отметить, что DFT-расчеты также подтверждают существование трех метиленовых групп в этих соединениях. Значения энтальпий образования ( $\Delta H$ ) комплекса **8a** из  $Cr_2^*Ru$ , комплекса **12a** из соединения **8a** и комплекса **47** из соединения **12a** в газовой фазе равны соответственно  $-232.2$ ,  $-124.5$  и  $-13.6$  ккал·моль $^{-1}$  (см.<sup>101</sup>), т.е. комплекс **47** термодинамически устойчив, хотя его устойчивость на порядок ниже таковой для комплекса

**Таблица 13.** Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  для моно-, ди- и триметиленовых комплексов рутения и осмия.

| Соединение                                                                                                                           | $\delta(^1\text{H})$ ,<br>м.д. | $^2J_{\text{HH}}$ ,<br>Гц | $\delta(^{13}\text{C})$ ,<br>м.д. | $^1J_{\text{CH}}$ ,<br>Гц |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| $[\text{Cr}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+ \text{ (8a)}$                                                     | 4.75s                          |                           | 74.6 (t)                          | 164–167                   |
| $[\text{Cr}^*\text{Os}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+ \text{ (8b)}$                                                     | 4.42s                          |                           | 55.4                              |                           |
| $[\text{Cr}^*\text{Ru}\{\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-1,2}\}]^{2+} \text{ (12a)}$                               | 4.82d                          | 1.9                       | 88.4 (t)                          | 170–172                   |
|                                                                                                                                      | 5.27d                          |                           |                                   |                           |
| $[\text{Cr}^*\text{Os}\{\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-1,2}\}]^{2+} \text{ (12b)}$                               | 4.90d                          | 2.4                       | 71.1                              |                           |
|                                                                                                                                      | 5.52d                          |                           |                                   |                           |
| $[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{Ru}.\{\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\text{-1,2}\}]^{3+} \text{ (48a)}$ | 5.03d (2H)                     | 1.9                       | 88.6 (t, 2C)                      | 170–172                   |
|                                                                                                                                      | 5.51d (2H)                     | 1.9                       | 65.7 (t, 1C)                      | 157                       |
|                                                                                                                                      | 5.50s (2H)                     |                           |                                   |                           |
| $[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{Os}.\{\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\text{-1,2}\}]^{3+} \text{ (48b)}$ | 5.04d (2H)                     | 2.3                       | 71.3 (2C)                         |                           |
|                                                                                                                                      | 5.66d (2H)                     | 2.3                       | 65.8 (1C)                         |                           |
|                                                                                                                                      | 5.49s (2H)                     |                           |                                   |                           |

**Примечание.** s — синглет, d — дублет, t — триплет.

**12a.** Таким образом, согласно этим расчетам существует определенная вероятность образования в растворе триметиленовых комплексов. Действительно, при взаимодействии металлоценов или монометиленовых комплексов с кислородом в растворе сильной кислоты (суперкислоты) происходит окисление трех метиленов групп с образованием трех карбокатионных центров. Однако пути стабилизации и, соответственно, формы существования столь необычных частиц в растворе могут отличаться от форм существования ранее изученных аналогов **8** и **12**, обладающих меньшим зарядом. Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  триметиленовых соединений наблюдаются ряд особенностей, которые требуют специального обсуждения. В табл. 13 приведены значения химических сдвигов ( $\delta$ ) и КССВ в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений  $[\text{Cr}^*\text{M}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+ \text{ (8a,b)}$ ,  $[\text{Cr}^*\text{M}\{\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\text{-1,2}\}]^{2+} \text{ (12a,b)}$  и  $[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{M}\{\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\text{-1,2}\}]^{3+} \text{ (48a,b)}$ , образующихся в растворе.



M = Ru (a), Os (b).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  триметиленовых катионов **48a,b** наблюдаются два дублетных и один синглетный сигнал, (соотношения интегральных интенсивностей 1 : 1 : 1). Таким образом, получающиеся в растворе частицы действительно имеют три метиленовые группы и плоскость симметрии,<sup>20, 39</sup> проходящую через одну из них и посередине между двумя другими. Можно предположить, что в растворе структура молекул до некоторой степени аналогична их структуре в газовой фазе. В то же время данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  явно свидетельствуют о том, что и в Ru-, и в Os-содержащих молекулах атом металла по-разному взаимодействует с

тремя карбокатионными центрами, причем в обеих частицах взаимодействие с двумя из них существенно отличается от взаимодействия с третьим. Таким образом, строение комплекса осмия в растворе не противоречит его строению в газовой фазе (согласно DFT-расчетам), в то время как строение Ru-аналога в растворе и в газовой фазе различается, т.е. при переходе из газа в раствор менее устойчивой Ru-частицы в ней происходят большие структурные изменения.

Из данных табл. 13 следует, что при переходе от соединений **8a,b** к **12a,b** происходит существенное смещение резонансных сигналов углерода в слабое поле, а также незначительное увеличение значений КССВ. Напротив, в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплексов **48a,b** величины  $\delta$  и значения КССВ сигналов  $\text{CH}_2$ -групп лиганда  $\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\text{-1,2}$  практически совпадают с таковыми для комплексов **12a,b**. В то же время сигналы  $\text{CH}_2$ -групп лиганда  $\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2$  смещены в сильное поле, причем в комплексе рутения **48a** сигнал находится даже в более сильном поле, чем в соединении **8a**. Происходит также некоторое уменьшение значений КССВ для  $\text{CH}_2$ -группы в триметиленовом комплексе по сравнению со значениями КССВ в монометиленовом комплексе. Кроме того, если для ядер атомов углерода  $\text{CH}_2$ -групп лиганда  $\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\text{-1,2}$  в комплексах **12** и **48** значения  $\delta$  значительно уменьшаются при переходе от Ru к Os (возрастание экранирования), то сигналы  $\text{CH}_2$ -групп фрагмента  $\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2$  в комплексах **48a,b** практически совпадают (т.е. не зависят от природы металла).

Безусловно, нельзя с полной уверенностью утверждать, что при переходе от диметиленовых комплексов к триметиленовым в спектрах ЯМР должны соблюдаться те же закономерности (уменьшение экранирования), которые (как было показано выше на многих примерах) наблюдаются при переходе от нейтрального фульвенового комплекса к одно- и двухзарядному. В общем случае прямой зависимости между зарядом на атоме углерода и значением химического сдвига этого ядра в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  не существует, однако для одно-, двух- и трехзарядных (практически изоструктурных или аналогичных по строению) соединений обнаруженные нами особенности изменения спектральных характеристик позволяют приписать триметиленовым частицам в газовой фазе структуры **46** и **47**.

Стабилизация образующихся в растворе триметиленовых комплексов отличается от таковой для комплексов **8a,b** и **12a,b**. По видимому, для комплексов **8** и **12** в растворах кислот характерно образование сольватированных ионных пар, причем природа аниона (противоиона) практически не отражается на строении катионов. Для триметиленовых трехзарядных комплексов межкатионное (катион-анионное) взаимодействие столь велико, что в растворе, по-видимому, образуются по меньшей мере тесные ионные пары или, что даже более вероятно, ковалентная связь. Согласно данным РСА (см. выше), монометиленовые катионы **8a,b** и анионы  $\text{BPh}_4^-$  (см.<sup>68, 72</sup>) располагаются в кристаллической решетке достаточно далеко друг от друга. Моно- (**8a,b**) и диметиленовые катионы (**12a,b** и **13a,b**) существуют в растворах  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  как кинетически независимые частицы с анионом  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , а триметиленовые частицы **46**, **47** в этих условиях частично (по одной метиленовой группе) этерифицируются, давая сложные эфиры **48a,b**.<sup>22</sup> В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигналы  $\text{CH}_2$ -групп, ковалентно связанных с группой  $\text{O}_3\text{SCF}_3$ , проявляются в виде триплетов ( $\delta$  65.7 и 65.8 м.д., КССВ 157 Гц), а сигналы в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$  5.50 и 5.49 м.д.) — в виде синглетов. Значения КССВ и химических сдвигов характерны для  $\text{CH}_2$ -групп, связанных с двумя электроноакцепторными заместителями  $[\text{Ru}]^{2+}$  и  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , что соответствует структуре **48a,b**.<sup>102</sup>

## IX. Заключение

Данные, приведенные в этом обзоре, показывают, что химия нейтральных и катионных тетраметилфульвеновых и триметилаллилдиеновых комплексов переходных металлов представляет существенный интерес. Эти комплексы были получены практически со всеми переходными металлами 4–10 групп, для них характерно наличие неплюского шести- ( $\eta^6$ ) или семиэлектронного ( $\eta^7$ ) лиганда со значительным отклонением одного или двух атомов углерода из плоскости Ср-кольца к атому металла, что свидетельствует о взаимодействии НЭП атома металла с карбокатионным центром в катионных комплексах или с соответствующей вакантной орбиталью фульвенового лиганда в нейтральных комплексах. Степень этого взаимодействия возрастает сверху вниз по подгруппам Периодической системы. Эти структурные особенности (сравнительно низкая симметрия) тетраметилфульвеновых и триметилаллилдиеновых комплексов определяют их свойства и отличают их от  $\eta^6$ -ареновых или  $\eta^7$ -циклопентадиенильных комплексов, обладающих более высокой симметрией. Для тетраметилфульвеновых и триметилаллилдиеновых комплексов переходных металлов характерны 1) общие методы получения (в основном, из  $\eta^5$ -пентаметилциклопентадиенильных предшественников); 2) существенное сходство в химическом поведении (многие реакции с их участием протекают через образование нечетноэлектронных (17- и 19-электронных) интермедиатов); 3) разрыв связи М—C(11) при действии нуклеофилов (реже — электрофилов) с образованием  $\eta^5$ -производных со связью C(11)—Nu; 4) близость структурных и спектральных характеристик, часто независимых от наличия или отсутствия заряда. Эти особенности, по-видимому, позволяют с некоторым приближением выделить тетраметилфульвеновые и триметилаллилдиеновые комплексы в отдельный класс химических соединений.

## Литература

1. T.J. Keally, P.L. Pauson. *Nature (London)*, **168**, 1038 (1951)
2. A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine. *J. Chem. Soc.*, 632 (1952)
3. E.O. Fisher, W. Pfab. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem. Biochem. Biophys. Biol.*, **7**, 377 (1952)
4. E. Ruch, E.O. Fisher. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem. Biochem. Biophys. Biol.*, **7**, 632 (1952)
5. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2125 (1952)
6. R.B. Woodward, M. Rosenblum, M.C. Whiting. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3458 (1952)
7. J.D. Dunitz, L.E. Orgel. *Nature (London)*, **171**, 121 (1953)
8. C. Janiak, H. Schumann. *Adv. Organomet. Chem.*, **31**, 291 (1991)
9. R.S. Trelkel, J.E. Bercaw. *J. Organomet. Chem.*, **136**, 1 (1977)
10. F.G. Bordwell, M.J. Bausch. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6188 (1983)
11. A.G. Davis, J. Luszyk. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 692 (1981)
12. P. Jutz, A. Mix. *Chem. Ber.*, **125**, 951 (1992)
13. S. Evans, M.L.H. Green, B. Jewitt, G.H. King, A.F. Orchard. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **70**, 356 (1974)
14. G.E. Herberich, J. Schwarzer. *Chem. Ber.*, **103**, 2016 (1970)
15. L.E. Scheck, C.P. Brock, T.J. Marks. *Organometallics*, **6**, 232 (1987)
16. F.G.N. Cloke, J.P. Day, J.C. Green, C.P. Morley, A.C. Swain. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 789 (1991)
17. A.A. Камышова, А.З. Крейндлин, М.И. Рыбинская, П.В. Петровский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 587 (1999)
18. A.A. Камышова, А.З. Крейндлин, М.И. Рыбинская, П.В. Петровский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 517 (2000)
19. G. Ohanessian, W.A. Goddard III. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 386 (1990)
20. M.I. Rybinskaya, A.A. Kamysheva, A.Z. Kreindlin, P.V. Petrovskii. *Mendeleev Commun.*, 137 (2001)
21. А.З. Крейндлин, П.В. Петровский, М.И. Рыбинская. *Металлорг. химия*, **4**, 63 (1991)
22. М.И. Рыбинская, А.З. Крейндлин, А.А. Камышова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1485 (2002)
23. А.А. Камышова, А.З. Крейндлин, М.И. Рыбинская, П.В. Петровский, Н.В. Круглова, Ю.А. Борисов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2293 (2003)
24. R.B. Materikova, V.N. Babin, S.P. Solodovnikov, P.V. Petrovsky, E.I. Fedin. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, **35**, 1415 (1980)
25. U. Kölle, J. Grub. *J. Organomet. Chem.*, **289**, 133 (1985)
26. Л.И. Денисович, М.Г. Петерлейтнер, Д.Н. Кравцов, А.З. Крейндлин, С.С. Фадеева, М.И. Рыбинская. *Металлоорг. химия*, **1**, 301 (1988)
27. А.З. Крейндлин. Дис. д-ра хим. наук. ИНЭОС, Москва, 2002
28. D.O'Hare, J.C. Green, T.P. Chadwick, J.S. Miller. *Organometallics*, **7**, 1335 (1988)
29. M. Watanabe, T. Iwamoto, S. Nakashima, H. Sakai, I. Motoyama, H. Sano. *J. Organomet. Chem.*, **448**, 167 (1993)
30. I.A. Mamedyarova, M.N. Nefedova, V.I. Sokolov. *J. Organomet. Chem.*, **524**, 181 (1996)
31. С.В. Кухаренко, В.В. Стрелец, Л.И. Денисович, М.Г. Петерлейтнер, А.З. Крейндлин, А.Р. Кудинов, М.И. Рыбинская. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2394 (1995)
32. S.V. Kukharensko, V.V. Strelets, A.R. Kudinov, A.Z. Kreindlin, M.G. Peterleitner, L.I. Denisovich, M.I. Rybinskaya. *J. Organomet. Chem.*, **519**, 1 (1996)
33. S.T. Carter, W. Clegg, V.C. Gibson, T.P. Kee, R.D. Sanner. *Organometallics*, **8**, 253 (1989)
34. A.H. Klahn, B. Oelckers, F. Godoy, M.T. Garland, A. Vega, R.N. Perutz, C.L. Higgitt. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3079 (1998)
35. L. Fan, M.L. Turner, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, O.V. Gusev, P.M. Maitlis. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 385 (1994)
36. M. Sato, Y. Kawata, H. Shintate, Y. Habata, S. Akabori, K. Unora. *Organometallics*, **16**, 1693 (1997)
37. M. Sato, Y. Kawata, A. Kudo, A. Iwai, H. Saitoh, S. Ochino. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2215 (1998)
38. H. Suzuki, T. Kakigano, H. Fukui, M. Tanaka, Y. Moro-oka. *J. Organomet. Chem.*, **473**, 295 (1994)
39. M.I. Rybinskaya, A.A. Kamysheva, A.Z. Kreindlin, P.V. Petrovskii. *Mendeleev Commun.*, 85 (2000)
40. U. Kölle, B.S. Kang, U. Thewalt. *J. Organomet. Chem.*, **386**, 267 (1990)
41. P.N. Riley, J.R. Parker, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell. *Organometallics*, **18**, 3579 (1999)
42. J.A. Miguel-Garsia, P.M. Maitlis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1472 (1990)
43. B. Gloaguen, D. Astruc. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4607 (1990)
44. D. Buchholz, D. Astruc. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1637 (1994)
45. D.W. Hoard, P.R. Sharp. *Inorg. Chem.*, **32**, 612 (1993)
46. O.V. Gusev, L.I. Denisovich, M.G. Peterleitner, A.Z. Rubeshov, N.A. Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **452**, 219 (1993)
47. O.V. Gusev, M.G. Peterleitner, M.A. Ievlev, A.M. Kal'sin, P.V. Petrovskii, L.I. Denisovich, N.A. Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **531**, 95 (1997)
48. O.V. Gusev, L.N. Morozova, M.G. Peterleitner, S.M. Peregodova, P.V. Petrovskii, N.A. Ustynyuk, P.M. Maitlis. *J. Organomet. Chem.*, **509**, 95 (1996)
49. O.V. Gusev, L.N. Morozova, T.A. Peganova, P.V. Petrovskii, N.A. Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **472**, 359 (1994)
50. O.V. Gusev, T.A. Peganova, M.G. Peterleitner, S.M. Peregodova, L.I. Denisovich, N.A. Ustynyuk, P.M. Maitlis. *J. Organomet. Chem.*, **480**, C16 (1994)
51. O.V. Gusev, L.N. Morozova, T.A. Peganova, M.G. Peterleitner, S.M. Peregodova, L.I. Denisovich, P.V. Petrovskii, Y.F. Oprunenko, N.A. Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **493**, 181 (1995)
52. H. Werner, G.T. Gries, P.W. Jolly, H.J. Kraus, C. Krueger. *Organometallics*, **2**, 1369 (1983)
53. W.D. Jones, F.J. Feher. *Organometallics*, **2**, 686 (1983)
54. J.A. Bandy, V.S.B. Mtetwa, K. Prout, J.C. Green, C.E. Davis, M.L.H. Green, N.J. Hasel, A. Izquierdo, J.J. Martin-Polo. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2037 (1985)

55. J.W.Pattiasina, C.E.Hissink, J.L.de Boer, A.Meetsma, J.H.Teuben, A.L.Spek. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7758 (1985)
56. J.W.Pattiasina, F.van Bolhuis, J.H.Teuben. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 330 (1987)
57. R.Fandos, A.Meetsma, J.H.Teuben, *Organometallics*, **10**, 2665 (1991)
58. P.D.Grebenik, M.L.H.Green, F.Izquierdo, V.S.B.Mtetwa, K.Prout. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 9 (1987)
59. A.R.Bulls, W.P.Schaefer, M.Serfas, J.E.Bercaw. *Organometallics*, **6**, 1219 (1987)
60. Y.Sun, W.E.Piers, G.P.A.Yap, *Organometallics*, **16**, 2509 (1997)
61. X.Song, M.Bochmann. *J. Organomet. Chem.*, **545-546**, 597 (1997)
62. W.E.Watts. *J. Organomet. Chem. Libr.*, **7**, 399 (1979)
63. A.A.Коридзе. *Успехи химии*, **55**, 277 (1986)
64. C.Zou, M.S.Wrighton. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7578 (1990)
65. U.Kölle, A.Salzer. *J. Organomet. Chem.*, **243**, C27 (1983)
66. Н.В.Круглова, А.З.Крейндлин, П.В.Петровский, М.И.Рыбинская. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2533 (1998)
67. L.N.Kiseleva, A.Z.Kreindlin, P.V.Petrovskii, M.I.Rybinskaya. In *The Vth Finish-Russian Seminar. Chemistry and Ecology of Organoelement Compounds. (Abstracts of Reports)*. St. Petersburg, 2001. P15
68. M.I.Rybinskaya, A.Z.Kreindlin, Yu.T.Struchkov, A.I.Yanovskii. *J. Organomet. Chem.*, **359**, 233 (1989)
69. В.Г.Андрианов, Б.П.Бирюков, Ю.Т.Стручков. *Журн. структ. химии*, **10**, 1129 (1969)
70. S.Barlow, A.Cowley, J.C.Green, T.J.Brunker, T.Hascall. *Organometallics*, **20**, 5351 (2001)
71. А.З.Крейндлин, К.Ю.Супоницкий, Ф.М.Долгушин, З.А.Старикова, М.И.Рыбинская. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1539 (2001)
72. A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov, A.Z.Kreindlin, M.I.Rybinskaya. *J. Organomet. Chem.*, **369**, 125 (1981)
73. K.Yu.Suponitsky, T.V.Timofeeva, A.Z.Kreindlin, M.Yu.Antipin. *Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 2003. P. 8
74. U.Turpeinen, A.Z.Kreindlin, P.V.Petrovskii, M.I.Rybinskaya. *J. Organomet. Chem.*, **441**, 109 (1992)
75. B.Lubke, F.Edelman, U.Behrens. *Chem. Ber.*, **116**, 11 (1983)
76. Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, М.И.Рыбинская, А.З.Крейндлин, П.В.Петровский, Л.М.Эпштейн, Е.С.Шубина, А.Н.Крылов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1308 (1994)
77. В.Г.Андрианов, Ю.Т.Стручков. *Журн. структ. химии*, **18**, 318 (1977)
78. A.Z.Kreindlin, F.M.Dolgushin, A.I.Yanovsky, Z.A.Kerzina, P.V.Petrovskii, M.I.Rybinskaya. *J. Organomet. Chem.*, **616**, 106 (2000)
79. U.Behrens. *J. Organomet. Chem.*, **182**, 89 (1979)
80. J.M.Fisher, W.E.Piers, V.G.Yong Jr. *Organometallics*, **15**, 2410 (1996)
81. H.Lee, J.B.Bonanno, T.Hascall, J.Cordaro, J.M.Hahn, G.Parkin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1365 (1999)
82. V.Kupfer, U.Thewalt, I.Tišlerova, P.Štepička, R.Gyepes, J.Kubišta, M.Horaček, K.Mach. *J. Organomet. Chem.*, **620**, 39 (2001)
83. М.И.Рыбинская, А.З.Крейндлин, Р.Хоффманн, Р.М.Миняев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1701 (1994)
84. А.З.Крейндлин, С.С.Фадеева, М.И.Рыбинская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 403 (1984)
85. E.I.Fedin, A.L.Blumenfeld, P.V.Petrovskii, A.Z.Kreindlin, S.S.Fadeeva, M.I.Rybinskaya. *J. Organomet. Chem.*, **292**, 257 (1985)
86. S.Braun, T.S.Abram, W.E.Watts. *J. Organomet. Chem.*, **97**, 429 (1975)
87. A.Z.Kreindlin, E.I.Fedin, P.V.Petrovskii, M.I.Rybinskaya, R.M.Minayev, R.Hoffmann. *Organometallics*, **10**, 1206 (1991)
88. K.Mach, V.Varga, V.Hanu. *J. Organomet. Chem.*, **415**, 87 (1991)
89. A.Z.Kreindlin, M.I.Rybinskaya. In *The 206th American Chemical Society National Meeting. (Abstracts of Reports)*. Chicago, IL, 1993. P. 31
90. G.Parkin, J.E.Bercaw. *Polyhedron*, **7**, 2053 (1988)
91. N.M.Loim, P.V.Petrovskii, V.I.Robas, Z.N.Parnes, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **117**, 265 (1976)
92. А.З.Крейндлин, С.С.Фадеева, П.В.Петровский, М.И.Рыбинская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 170, (1988)
93. M.I.Rybinskaya, A.Z.Kreindlin, S.S.Fadeeva, P.V.Petrovskii. *J. Organomet. Chem.*, **345**, 341 (1988)
94. А.З.Крейндлин, Л.С.Шиловцева, П.В.Петровский, М.И.Рыбинская. *Металлоорг. химия*, **5**, 1047 (1992)
95. Е.Г.Гальперн, Н.П.Гамбарян, А.З.Крейндлин, М.И.Рыбинская, И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков. *Металлоорг. химия*, **5**, 831 (1992)
96. R.Gleiter, R.Seeger. *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1217 (1971)
97. W.E.Watts. *J. Organomet. Chem.*, **220**, 165 (1981)
98. T.Vondrák, K.Mach, V.Varga, A.Tepstra. *J. Organomet. Chem.*, **425**, 27 (1992)
99. M.I.Rybinskaya, A.Z.Kreindlin, P.V.Petrovskii, R.M.Minayev, R.Hoffmann. *Organometallics*, **13**, 3903 (1994)
100. M.I.Rybinskaya, Yu.S.Nekrasov, Yu.A.Borisov, A.I.Belokon', A.Z.Kreindlin, A.A.Kamysheva, N.V.Kruglova. *J. Organomet. Chem.*, **631**, 9 (2001)
101. Yu.A.Borisov, M.I.Rybinskaya, Yu.S.Nekrasov, A.Z.Kreindlin, A.A.Kamysheva. *J. Organomet. Chem.*, **645**, 87 (2002)
102. G.E.Maciel, J.W.McIver, N.S.Ostlund, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1 (1970)

## CATIONIC AND NEUTRAL TRANSITION METAL COMPLEXES WITH A TETRAMETHYLFULVENE OR TRIMETHYLLALLYLDIENE LIGAND

**A.Z.Kreindlin, M.I.Rybinskaya**

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences  
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

Published data on the synthesis and chemical properties of complexes of group 4–10 d-metals with  $\eta^6$ -tetramethylfulvene and  $\eta^7$ -trimethylallyldiene ligands formed from the pentamethylcyclopentadienyl complexes of these metals, are described systematically. A description of the structure of the complexes in terms of a 'specific' resonance hybrid of the fulvene and methylenecyclopentadienyl or the allyldiene and dimethylenecyclopentadienyl structures is proposed. It is noted that similar properties or behaviours of the fulvene and allyldiene complexes can be followed both for compounds formed by metals of the same group and for compounds of elements of the same transition row with identical electron configurations. Bibliography — 102 references.

*Received 16th April 2003*