

Металлациклопентадиены: особенности строения и координации в комплексах переходных металлов[†]

Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский, М.Ю.Антипин

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

Обобщены результаты структурных исследований полиядерных комплексов переходных металлов, содержащих металлациклопентадиеновый фрагмент. Проанализированы закономерности строения комплексов в зависимости от природы заместителей в органической части металлациклов, лигандного окружения атомов металла, типа переходного металла. Определены основные структурные характеристики, соответствующие различным способам координации металлациклопентадиенов одним или двумя дополнительными металлоцентрами.

Библиография — 154 ссылки.

Оглавление

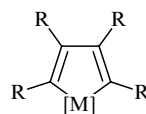
I. Введение	563
II. Биядерные комплексы с металлациклопентадиеновым фрагментом	564
III. Координация металлациклопентадиенового фрагмента	574
IV. Триметаллические кластеры с геометрией пентагональной бипирамиды	576
V. Координация металлациклопентадиенового фрагмента на кластерах переходных металлов	578
VI. Заключение	585

I. Введение

Металлациклы и их комплексы занимают особое место в современной металлоорганической химии. Это обусловлено их повышенной стабильностью по сравнению с ациклическими аналогами (так называемый хелатирующий эффект), а также широкими возможностями использования как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях. Образование металлациклических фрагментов наблюдается во многих реакциях органических субстратов с комплексами переходных металлов, например в реакциях циклоприсоединения, внедрения металла по связи C—H, реакциях, сопровождающихся димеризацией ненасыщенных молекул за счет C—C-сдвигания, или в реакциях с участием карбонильных, нитрильных и других лигандов исходного комплекса. Методы синтеза соединений с металлациклическими фрагментами и их химические свойства описаны в ряде обзорных работ как общего характера,^{1,2} так и посвященных частным случаям.^{3–5} Установлено, что комплексы переходных металлов, содержащие металлациклические фрагменты, играют важную роль в катализируемых металлами хими-

ческих превращениях, таких как метатезис олефинов и ацетиленов, изомеризация напряженных циклов, циклоприсоединение алкенов, олигомеризация диенов, реакции полимеризации.

Реакции сдвигания алкенов или алкинов в координационной сфере атома металла — распространенный метод синтеза металлациклических соединений, в основном приводящий к образованию пятичленных металлациклов.^{1,2} Особо следует выделить пятичленные ненасыщенные металлациклы, так называемые металлациклопентадиены (МЦП).



Фрагмент МЦП рассматривается как важный интермедиат в синтезе органических соединений из алкинов,^{5–10} например в процессах циклотримеризации алкинов в производные бензола, в синтезах хинонов и тропонов. Ряд обзорных работ^{11–14} посвящен методам получения, изучению химических свойств и некоторым закономерностям строения продуктов превращений алкинов на комплексах переходных металлов, в том числе исследованию полиядерных комплексов с МЦП-фрагментом. В этих комплексах металлацикл обычно выступает в качестве π-лиганда по отношению к атомам переходных металлов. Изучение координационных возможностей МЦП-фрагмента, особенно в связи с близкой аналогией с цикlopentadiенильным лигандом, представляет интерес не только для развития химии конкретных систем, но и для решения более общих проблем металлоорганической химии, связанных с поиском новых

Ф.М.Долгушин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН. Телефон: (095) 135–9214, e-mail: fedya@xray.ineos.ac.ru

А.И.Яновский. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории.

М.Ю.Антипин. Член-корреспондент РАН, заведующий той же лабораторией.

Область научных интересов авторов: рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия, металлоорганическая химия, строение π-комплексов переходных металлов, распределение электронной плотности.

Дата поступления 29 декабря 2003 г.

[†] Данная статья завершает серию публикаций обзорных работ, отражающих основные направления научных исследований, проводимых в ИНЭОС РАН (см. *Успехи химии*, 73 (5) (2004)).

«неклассических» π -лигандов. Основным методом экспериментального исследования строения МЦП-комплексов служит рентгеноструктурный анализ монокристаллов (РСА).

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по строению полиядерных комплексов переходных металлов, в которых МЦП-фрагмент участвует в связывании с одним или несколькими атомами металлов. Согласно Кембриджскому банку структурных данных (КБСД)¹⁵ охарактеризовано более 350 таких структур. Для некоторых рядов однотипных соединений проводилась систематизация результатов структурных исследований, что нашло отражение в обзорных статьях,^{13, 16, 17} однако большая часть материала по строению комплексов с МЦП-фрагментом осталась вне поля зрения авторов этих работ.

В предлагаемом обзоре обобщены результаты структурных исследований полиядерных комплексов с МЦП-фрагментом. Основное внимание уделено сравнительному анализу строения МЦП-фрагмента и способов его координации в комплексах переходных металлов в зависимости от лигандного окружения, электронного состояния, типа и числа атомов металлов, электронных и стерических характеристик заместителей в органической части металлацикла. С целью ограничения круга рассматриваемых объектов в обзоре лишь упомянуты комплексы, содержащие более трех атомов металлов. Основное внимание уделено би- и триядерным комплексам тех металлов, для которых имеются наиболее представительные выборки в КБСД (металлы подгруппы железа и кобальта). Строение некоординированного МЦП-фрагмента подробно обсуждалось ранее,^{2, 18} поэтому моноядерные комплексы не рассматриваются. Не обсуждаются также комплексы с металлациклами, в которых один или несколько атомов углерода замещены на гетероатомы (N, O, S и др.).

II. Биядерные комплексы с металлациклопентадиеновым фрагментом

Первая структура содержащего МЦП-фрагмент биядерного комплекса состава $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{OH})\}$ (1) была опубликована в 1961 г.¹⁹ Строение комплекса представлено на рис. 1. Авторы считают, что атомы железа Fe(1) и Fe(2) имеют разную степень окисления: 0 и 2+ соответ-

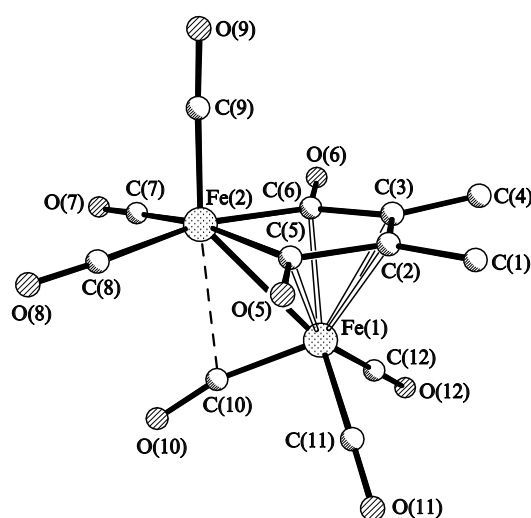


Рис. 1. Строение комплекса $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{OH})\}$ (1).¹⁹

Атомы водорода не указаны, нумерация атомов соответствует приведенной в оригинальной статье.

ственно; диеновый фрагмент связан с атомом Fe(2) двумя σ -связями, а с атомом Fe(1) — двумя π -связями; выравнивание длин связей C—C в цикле свидетельствует о сильном сопряжении. Одна из шести карбонильных групп, а именно C(10)O(10), по-видимому, является полумостиковой с углом Fe(1)—C(10)—O(10) 168°. Однако, по мнению авторов, расстояние Fe(2)⋯C(10) 2.48 Å слишком велико, чтобы свидетельствовать о наличии взаимодействия между этими атомами.

В описанном соединении впервые обнаружен широко распространенный структурный мотив, характерный для многих би- и полиядерных комплексов переходных металлов. Феррациклопентадиенильный фрагмент в комплексе 1 позднее получил более короткое название феррол, и в дальнейшем все биядерные комплексы аналогичного строения независимо от того, какие металлы они содержат, стали называть комплексами феррольного типа.

По данным КБСД к настоящему времени известны структуры 158 биядерных комплексов подобного строения с разными атомами переходных металлов. Для удобства сравнения и дальнейшего обсуждения типичные соединения представлены на рис. 2. Соединения разбиты на пять групп в соответствии с принадлежностью атома металла, входящего в состав МЦП-фрагмента, к подгруппам периодической системы. Каждая колонка на рисунке начинается с гомометаллических комплексов с однородными лигандами (в большинстве случаев это карбонильные комплексы), далее идут гетерометаллические комплексы (два разных атома металла M^1 и M^2) и комплексы с неэквивалентным лигандным окружением.

Все соединения формально можно разделить на два типа по способам распределения донируемых органическим лигандом электронов между атомами металлов в зависимости от внешнего лигандного окружения. В комплексах первого типа бутадиеновый фрагмент образует две σ -связи с одним из атомов металла, что приводит к пятичленному металлациклу, который координирован со вторым атомом металла за счет σ -связи металл—металл и π -координации двух олефиновых связей диенового звена (η^1 - η^4 -координация МЦП-фрагмента). Для обоих атомов металла выполняется правило эффективного атомного номера (ЭАН), т.е. реализуется заполненная 18-электронная конфигурация (A2, B1, B2, C4, D1–D3 на рис. 2). В комплексах второго типа (A1, C1–C3, D4, D5, E1, E2) такое описание связывания приводит к неэквивалентности электронных состояний атомов металлов, которая может быть снята, если рассматривать металлацикл как полностью делокализованную π -систему (η^5 -координация МЦП-фрагмента). Подчеркнем, что использование этих двух предельных форм для описания связывания МЦП-фрагментов в биядерных комплексах переходных металлов феррольного типа основывается лишь на формальном применении правила ЭАН. Однако, как будет показано ниже, преимущественный вклад одной из форм находит подтверждение в экспериментально наблюдаемых различиях геометрических параметров феррольных комплексов разных типов.

1. Карбонильные комплексы металлов подгруппы железа

Биядерные карбонильные комплексы феррольного типа с атомами металлов подгруппы железа существуют в кристалле в виде одного из двух конформеров, различающихся ориентацией фрагментов $\text{M}(\text{CO})_3$ относительно связи M—M. В большинстве структур, как и в комплексе 1, реализуется «скрещенная» конформация карбонильных групп с образованием укороченного внутримолекулярного контакта между эндоциклическим атомом металла и одной из карбонильных

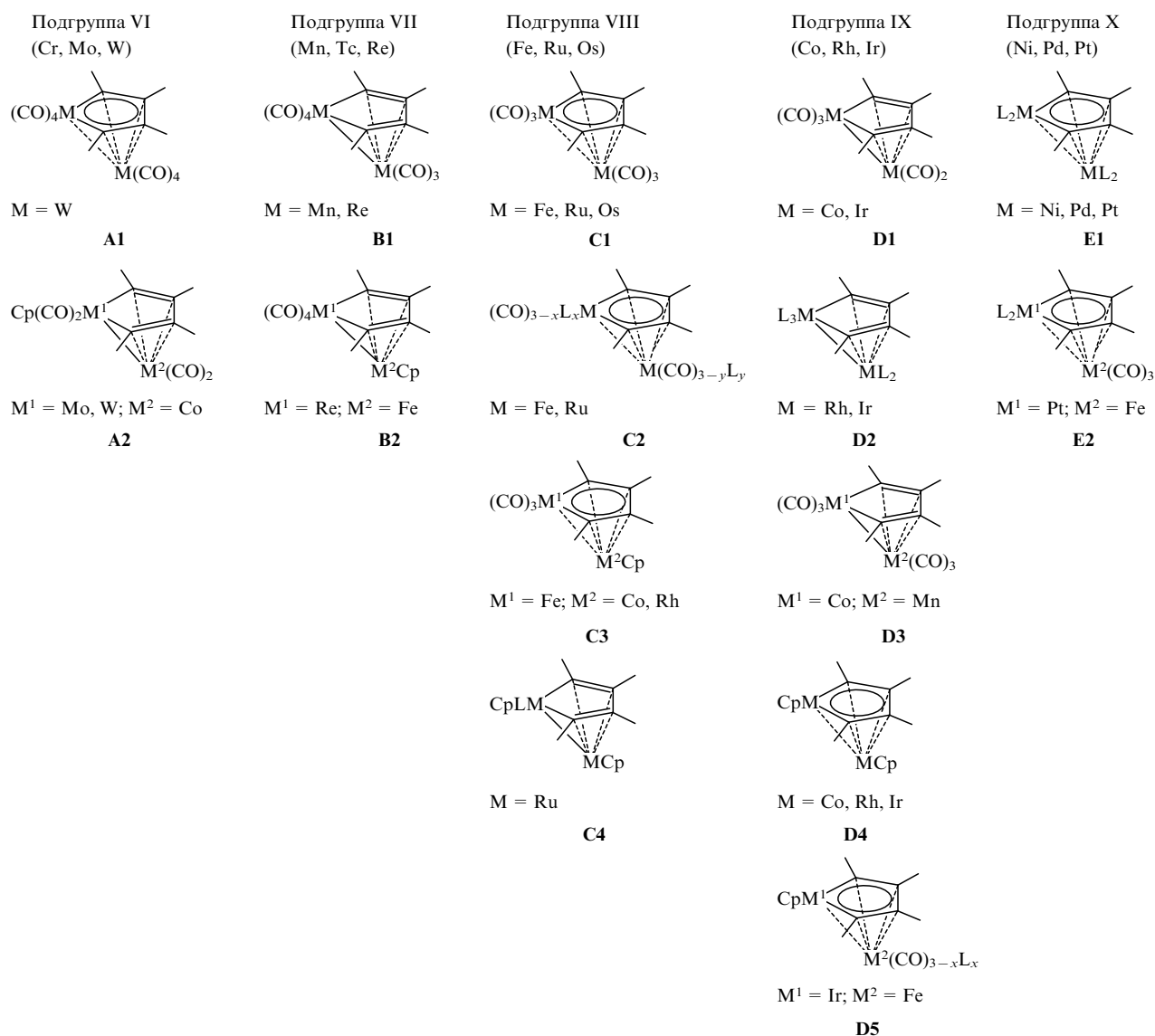
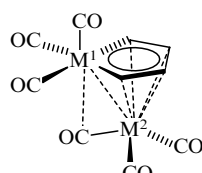


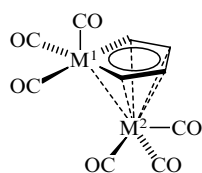
Рис. 2. Типичные биядерные комплексы с МЦП-фрагментом (по данным КБСД).

L — двухэлектронный некарбонильный лиганд (например, PPh_3 или π -связанный олефин).

групп при экзоциклическом атоме металла (будем называть эту карбонильную группу «полумостиковой»). Вторым конформер характеризуется «заслоненной» ориентацией карбонильных групп, при которой отсутствует «полумостиковое» взаимодействие. В общем виде строение двух конформеров можно представить следующей схемой:



«Скрещенная» ориентация карбонильных групп

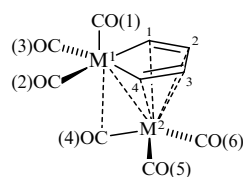


«Заслоненная» ориентация карбонильных групп

Биядерные карбонильные комплексы Fe, Ru и Os, включающие МЦП-фрагмент, перечислены в табл. 1 (выборка по КБСД и два соединения (31 и 32), сведения о которых в КБСД отсутствуют). Аналогичные комплексы, в которых одна или несколько карбонильных групп заменены на другие лиганды (фосфиновые, олефиновые и др.), здесь не рассматриваются. В табл. 1 также не вошли полиядерные (с числом атомов металлов более 2) комплексы, в которых присутствует фрагмент феррольного типа. Описание строения некоторых из этих соединений приводится ниже.

Анализ данных табл. 1 показывает, что, во-первых, изомер со «скрещенной» ориентацией карбонильных групп встречается гораздо чаще, чем с «заслоненной» (за исключением комплексов осмия, для которого известно всего три структуры описываемого типа и все с «заслоненной» ориентацией карбонильных групп). Во-вторых, для всех соединений, в которых присутствует «полумостиковая» карбонильная группа, можно проследить четкую корреляцию между расстоянием $M^1 \cdots CO(4)$ и углом отклонения металлкарбонильной группы $M^2 - C - O(4)$ от линейной геометрии. Диапазон этих величин достаточно велик, а значения длин связей

Таблица 1. Основные геометрические параметры биядерных карбонильных комплексов общего состава $(C_4R_4)M_2(CO)_6$, содержащих МЦП-фрагмент ($M^1, M^2 = Fe, Ru, Os$; расстояния в Å, углы в град).



Соединение ^a	МЦП-фрагмент	$M^1 - M^2$	$M^1 \cdots CO(4)$	Угол $M^2 - C - O(4)$	$M^1 - CO(1)$	$M^1 - CO(2),$ $M^1 - CO(3)$	$M^1 - C(1),$ $M^1 - C(4)$	$C(1) - C(2),$ $C(2) - C(3),$ $C(3) - C(4)$	ω^b	τ^c	Ссыл- ки
1		2.494	2.484	167.9	1.744	1.809 1.799	1.944 1.947	1.413 1.430 1.424	0.4	7.1	19
2		2.515	2.509	167.2	1.744	1.814 1.822	1.938 1.953	1.406 1.413 1.368	0.3	8.7	20
3		2.506	2.386	162.0	1.719	1.817 1.805	2.000 2.033	1.440 1.457 1.415	2.1	16.0	21
4		2.497	2.398	162.8	1.747	1.808 1.818	1.978 1.972	1.421 1.442 1.431	5.6	15.6	22
5		2.496	2.414	164.3	1.753	1.798 1.789	1.974 1.975	1.410 1.454 1.433	5.0	12.8	23
6		2.533	2.505	166.5	1.764	1.824 1.804	1.965 1.970	1.429 1.436 1.439	0.6	12.3	24
7		2.488	2.406	165.3	1.775	1.798 1.808	1.992 1.950	1.409 1.430 1.431	0.3	9.3	25
8		2.500	2.479	166.5	1.757	1.807 1.825	2.016 1.956	1.425 1.441 1.429	9.3	14.0	26
9		2.522	2.596	169.5	1.757	1.814 1.830	1.955 1.921	1.410 1.429 1.410	5.1	11.7	27
10		2.510	2.545	167.8	1.761	1.809 1.818	1.911 2.007	1.413 1.417 1.414	2.5	11.3	28

Таблица 1 (продолжение).

Соединение ^a	МЦП-фрагмент	M ¹ —M ²	M ¹ ...CO(4)	Угол M ² —C—O(4)	M ¹ —CO(1)	M ¹ —CO(2), M ¹ —CO(3)	M ¹ —C(1), M ¹ —C(4)	C(1)—C(2), C(2)—C(3), C(3)—C(4)	ω^b	τ^c	Ссыл- ки
11		2.463	2.321	161.9	1.722	1.787 1.739	1.936 1.987	1.413 1.429 1.403	0.2	10.1	29
12		2.494	2.281	156.9	1.772	1.807 1.803	2.018 2.012	1.414 1.439 1.428	1.0	12.9	30
13		2.520	2.472	164.8	1.765	1.749 1.778	1.970 1.978	1.386 1.440 1.442	5.4	7.3	31
14		2.490	2.436	163.8	1.760	1.804 1.817	2.041 2.030	1.403 1.408 1.397	0.1	15.0	32
15		2.504	2.483	166.9	1.764	1.805 1.819	1.970 1.982	1.433 1.435 1.423	0.05	9.6	33
16		2.503	2.374	162.1	1.777	1.827 1.824	1.981 1.956	1.418 1.439 1.427	2.9	9.7	34
17		2.500	—	—	$\langle M^1-CO \rangle = 1.83$		$\langle 1.92 \rangle$	—	—	—	35
18		2.468	2.320	158.4	1.773	1.786 1.807	2.002 2.004	1.409 1.455 1.424	0.1	8.1	36
19		2.505	2.552	169.8	1.782	1.836 1.832	1.989 1.992	1.438 1.420 1.422	6.9	14.9	37
20		2.498	2.501	167.4	1.802	1.816 1.829	2.002 1.989	1.435 1.434 1.413	9.1	12.8	37
21		2.544	«Заслоненная» ориентация карбонильных групп		1.734	1.795 1.809	1.930 1.935	1.419 1.436 1.411	0.7	— 1.2	38
22		2.538	То же		1.745	1.786 1.749	1.885 1.953	1.414 1.392 1.392	5.4	5.9	39

Таблица 1 (продолжение).

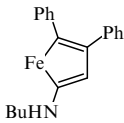
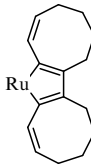
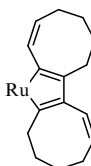
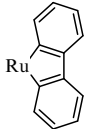
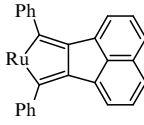
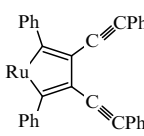
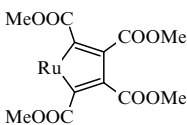
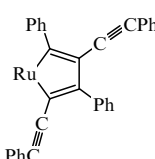
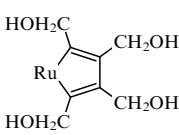
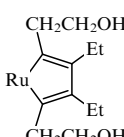
Соединение ^a	МЦП-фрагмент	M ¹ –M ²	M ¹ ...CO(4)	Угол M ² –C–O(4)	M ¹ –CO(1)	M ¹ –CO(2), M ¹ –CO(3)	M ¹ –C(1), M ¹ –C(4)	C(1)–C(2), C(2)–C(3), C(3)–C(4)	ω ^b	τ ^c	Ссыл- ки
23		2.568	«Заслоненная» ориентация карбонильных групп		1.773	1.816 1.792	1.956 1.988	1.416 1.436 1.414	16.9	–8.5	37
24		2.632	2.565	164.6	1.877	1.962 1.980	2.072 2.100	1.397 1.449 1.388	1.1	10.6	40
25		2.706	2.666	166.0	1.888	1.951 1.964	2.115 2.032	1.415 1.411 1.457	1.9	12.1	40
26		2.700	2.326	148.7	1.910	1.920 1.937	2.125 2.137	1.425 1.474 1.433	2.7	11.4	41
27		2.712	2.549	161.5	1.889	1.964 1.956	2.114 2.123	1.412 1.460 1.424	0.6	13.3	42
28^d		2.714	2.49	157	1.84	1.94 1.91	2.11 2.08	1.41 1.46 1.47	4.0	14.7	43
		2.728	2.69	161	1.83	1.97 1.93	2.12 2.08	1.38 1.45 1.48	6.0	13.4	
29^d		2.735	2.853	174.2	1.872	1.943 1.968	2.068 2.070	1.413 1.433 1.401	0.7	8.6	44
		2.753	2.968	173.0	1.867	1.981 1.939	2.052 2.076	1.441 1.417 1.421	0.7	10.1	
30		2.703	2.700	166.2	1.790	1.930 1.959	2.064 2.063	1.386 1.461 1.405	1.3	10.1	45
31^e		2.743	2.76	169	1.90	1.97 2.00	2.08 2.06	1.43 1.42 1.44	—	10.0	46
32^e		2.717	2.762	169.0	1.874	1.967 1.950	2.101 2.089	1.42 1.44 1.42	—	9.2	46

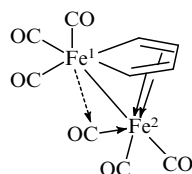
Таблица 1 (окончание).

Соединение ^a	МЦП-фрагмент	M ¹ —M ²	M ¹ ...CO(4)	Угол M ² —C—O(4)	M ¹ —CO(1)	M ¹ —CO(2), M ¹ —CO(3)	M ¹ —C(1), M ¹ —C(4)	C(1)—C(2), C(2)—C(3), C(3)—C(4)	ω^b	τ^c	Ссылки
33		2.720	«Заслоненная» ориентация карбонильных групп		1.892	1.949 1.949	2.074 2.074	1.410 1.397 1.410	0	—4.8	47
34		2.74	То же		—	—	—	—	—	—	48
35		2.754	»		1.891	1.902 1.958	2.054 2.116	1.404 1.415 1.455	5.7	4.6	49
36		2.725	»		1.897	1.937 1.921	2.124 2.087	1.460 1.485 1.462	1.3	2.8	41

^a M² = Fe (**1–24**), Ru (**25–33**), Os (**34–36**). ^b Торсионный угол C(1)—C(2)—C(3)—C(4). ^c Двугранный угол между плоскостями C(1)C(2)C(3)C(4) и C(1)M¹C(4); положительное значение соответствует выходу атома M¹ из плоскости диенового фрагмента в сторону, противоположную атому M², отрицательное значение соответствует выходу атома M¹ в сторону атома M². ^d Приведены значения для двух независимых молекул в кристалле. ^e Структуры отсутствуют в КБСД.

M¹—M² лежат в довольно узком интервале. Например, для комплексов железа со скрещенной ориентацией карбонильных групп расстояния M¹...CO(4) меняются в пределах 2.281–2.596 Å, а расстояния M¹—M² лежат в интервале 2.463–2.533 Å, что, по-видимому, свидетельствует о высокой подвижности карбонильных лигандов при атоме M² относительно жесткой связи металл—металл и весьма слабом взаимодействии между атомом M¹ и «полумостиковой» карбонильной группой. Следует отметить, что для комплексов железа с заслоненной ориентацией карбонильных лигандов (соединения **21**, **22**, **23**) характерно несколько большее значение длины связи металл—металл (2.538, 2.544 и 2.568 Å соответственно). Однако для комплексов рутения такой зависимости не наблюдается.

Обсуждению природы взаимодействия металл—«полумостиковая» СО-группа, его роли в стабилизации молекулы, причин реализации одного из двух возможных конформеров и других вопросов, связанных с этой интересной особенностью биядерных карбонильных комплексов феррольного типа с металлами подгруппы железа, посвящено большое число структурных и теоретических работ. В частности, для комплекса **2** с незамещенным ферролом авторы работы²⁰ предлагают следующую схему перераспределения зарядов (формальное описание подразумевает отрицательный заряд на атоме металла, входящем в состав метallocикла, и положительный заряд на втором атоме металла): обратное донирование с заполненных d-орбиталей Fe¹ на π*-орбиталь «полумостиковой» СО-группы, что, в свою очередь, приводит к увеличению σ-донирования с этой карбонильной группы на электронодефицитный атом Fe².



Подобная схема перераспределения зарядовой плотности в комплексах переходных металлов с участием «полумостиковых» карбонильных лигандов была предложена в работах Коттона (см., например,^{50,51}).

Альтернативное описание предложено в работе⁴⁶ на примере двух комплексов рутения (соединения **31** и **32**). Авторы отмечают, что длины σ-связей M¹—C(1) и M¹—C(4) в этих и в ряде других аналогичных соединений близки к длинам двойных связей M=C в карбеновых комплексах (тот же факт отмечался в работе²⁰). Из этого делается вывод о существенном дополнительном π-характере связывания атома металла M¹ в цикле, тогда перераспределение зарядов в комплексе может осуществляться следующим образом: M² → M¹ → π-электроны кольца → M². Таким образом, данный процесс возможен без участия «полумостиковой» карбонильной группы.

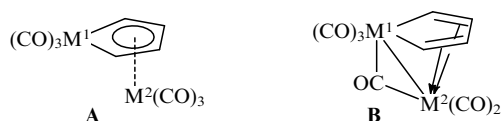
В ходе систематического изучения электронного строения комплексов, которые содержат биядерный фрагмент M₂(CO)₆, связанный с различными органическими лигандами,⁵² проведен подробный анализ вкладов атомов Fe и диенового фрагмента в молекулярные орбитали феррольного комплекса Fe₂(CO)₆(C₄H₄). Показано, что наблюдается незначительное (0.2 эВ) различие в энергиях двух конформеров с заслоненной и скрещенной геометрией карбонильных лигандов, причем в первом случае реализуется лучшее перекрывание между орбиталями Fe² и диенового фрагмента, а во втором случае отмечается связывающее взаимодействие между атомом Fe¹ и «полумостиковой» карбонильной группой.

Следует подчеркнуть, что взаимодействие M¹ с «полумостиковой» карбонильной группой в любом случае слабое. Так, результаты ЯМР ¹³C и ИК-спектроскопических исследований биядерных комплексов феррольного типа при низких температурах (до –125°C)^{53–55} свидетельствуют о свободном вращении фрагмента M²(CO)₃ в растворе.

Интересное наблюдение было сделано при изучении комплекса рутения **29**.⁴⁴ В кристалле присутствуют две независимые молекулы, геометрия которых близка, за исключе-

нием ориентации «полумостиковой» карбонильной группы ($\text{CO}_{\text{пм}}$) — расстояния $\text{Ru}(1) \cdots \text{CO}_{\text{пм}}$ для двух независимых молекул равны 2.852(9) и 2.968(8) Å. Еще большее различие в расстояниях $\text{Ru}(1) \cdots \text{CO}_{\text{пм}}$ (2.49(3) и 2.69(3) Å) найдено для двух кристаллографически независимых молекул комплекса **28**,⁴³ хотя сами молекулы отличаются друг от друга только углом разворота фенильных заместителей относительно плоскости МЦП-фрагмента. Такие существенные различия в длине контакта $\text{Ru}(1) \cdots \text{CO}_{\text{пм}}$, обусловленные лишь эффектами кристаллической упаковки, подтверждают заключение о тонком балансе сил, влияющих на реализацию одного из двух возможных конформеров.

Таким образом, при описании строения биядерных карбонильных комплексов феррольного типа с атомами металлов подгруппы железа следует учитывать вклад двух возможных предельных форм — **A** и **B**.



В первом случае (**A**) предполагается, что эндоциклический атом металла M^1 полностью интегрирован в единую π -систему МЦП-фрагмента, через которую и происходит перераспределение зарядов между двумя атомами металлов. Для другой предельной формы (**B**) перераспределение зарядов происходит через мостиковую карбонильную группу, и вовлечение атома M^1 во взаимодействие с π -системой бутадиенового звена металлацикла не происходит. Однако слабость взаимодействия между эндоциклическим атомом металла и «полумостиковой» карбонильной группой и уплощенное строение МЦП-фрагмента указывают на преимущественный вклад формы **A**.

Можно предположить, что реализация «полумостикового» взаимодействия является мерой вовлечения эндоциклического атома металла в единую π -систему МЦП-фрагмента. Подтверждение такому предположению обнаруживается при анализе строения МЦП-фрагмента в комплексах **1–36** (см. табл. 1). Бутадиеновое звено в металлацикле, за весьма редкими исключениями, сохраняет плоское строение (см. значения ω в табл. 1). В то же время эндоциклический атом металла чаще всего отклоняется от плоскости бутадиеновой системы в сторону, противоположную второму атому металла (параметр τ в табл. 1). Интересное исключение представляет соединение **33** — единственный пример комплекса рутения с заслоненной ориентацией карбонильных лигандов.⁴⁷ Строение комплекса показано на рис. 3.

В кристалле молекула находится в частном положении на плоскости симметрии, проходящей через оба атома рутения и середину связи $\text{C}(6) - \text{C}(6\text{A})$. Четыре атома углерода металлацикла копланарны, а эндоциклический атом металла $\text{Ru}(1)$ выходит на 0.134(1) Å из плоскости бутадиенового фрагмента по направлению ко второму атому металла $\text{Ru}(2)$, т.е. наблюдается «отрицательный» перегиб ($\tau = -4.8^\circ$) металлацикла по линии $\text{C}(5) \cdots \text{C}(5\text{A})$. Отметим, что присутствие двух объемных ферроциклических заместителей в α -положениях металлацикла комплекса **33**, по-видимому, не оказывает существенного влияния на строение МЦП-фрагмента, что подтверждается отсутствием укороченных внутримолекулярных контактов. Кроме того, отрицательное значение параметра τ наблюдается в двух комплексах железа **21** и **23**, также имеющих заслоненную ориентацию карбонильных лигандов (см. табл. 1) и не содержащих стерически перегруженных заместителей в МЦП-фрагменте. В остальных комплексах с заслоненной ориентацией карбонильных лигандов (**22**, **35** и **36**, см. табл. 1) эндоциклический атом металла выходит из средней плоскости четырех атомов углерода

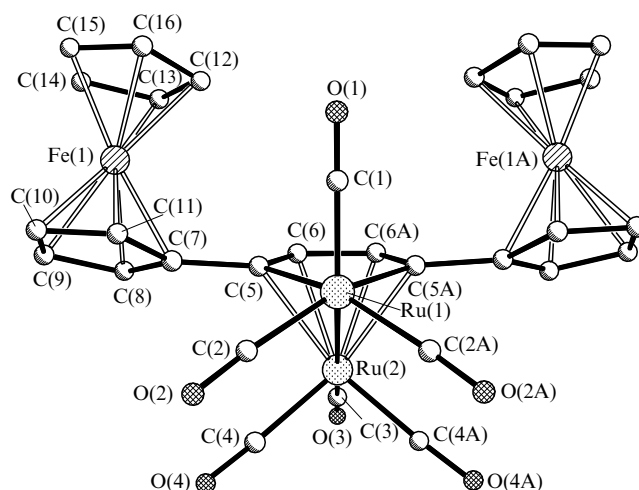


Рис. 3. Строение комплекса **33**.⁴⁷

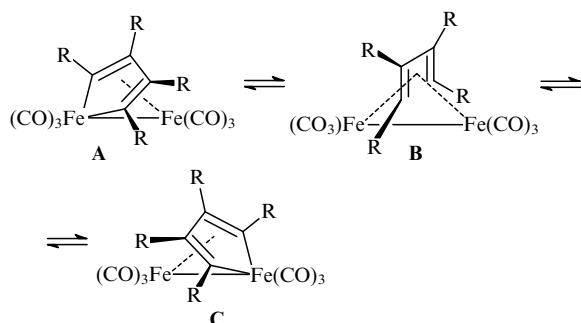
металлацикла в противоположную от второго атома металла сторону. Тем не менее можно отметить, что во всех комплексах с заслоненной ориентацией карбонильных лигандов перегиб МЦП-фрагмента заметно меньше (среднее значение угла $\tau = 4^\circ$), чем в комплексах со скрещенной ориентацией лигандов и «полумостиковой» карбонильной группой (среднее значение угла $\tau = 11^\circ$). Таким образом, в комплексах с заслоненной ориентацией карбонильных лигандов, в которых заведомо отсутствует дополнительное взаимодействие с «полумостиковой» карбонильной группой, МЦП-фрагмент заметно уплощен.

При рассмотрении строения биядерных комплексов феррольного типа металлов подгруппы железа вызывает удивление тот факт, что для трех структурно охарактеризованных комплексов осмия (соединения **34**, **35**, **36**) в кристалле реализуется геометрия с заслоненной ориентацией карбонильных лигандов, тогда как для комплексов железа и рутения обычна скрещенная ориентация (с образованием «полумостиковой» группы CO). Объяснение этому факту было предложено на основании расчетов *ab initio* комплексов $\text{M}_2(\text{CO})_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) и сравнения полученных результатов с данными УФ-фотоэлектронной спектроскопии.⁵⁶ Авторами предложены два механизма перераспределения зарядов в биядерной системе: прямое взаимодействие металл–металл и обратное донирование с d-орбиталей эндоциклического атома металла на π -орбитали бутадиенового фрагмента и «полумостиковой» карбонильной группы. Отсутствие структур со скрещенной ориентацией карбонильных лигандов в осмиевых аналогах в работе⁵⁶ объясняется существенным усилением взаимодействия металл–металл в ряду Fe, Ru, Os, так как в этом случае нет необходимости в «полумостиковой» карбонильной группе для установления зарядового баланса.

Следует отметить, что почти для всех биядерных комплексов с МЦП-фрагментом (см. рис. 2) имеются производные, содержащие только карбонильные лиганды (**A1**, **B1**, **C1**, **D1**, исключение составляют комплексы Ni, Pd, Pt). Однако существование комплексов в виде двух конформеров — с «полумостиковой» карбонильной группой и без нее — характерно только для металлов подгруппы железа, тогда как ни в одном из комплексов с другими атомами металлов образование укороченного контакта между эндоциклическим атомом металла и одной из карбонильных групп, координированных со вторым атомом металла, не наблюдается.

Еще одна интересная особенность комплексов феррольного типа — существование быстрого обмена феррольного

цикла $A \rightleftharpoons C$, характеризующегося переходным состоянием **B** с симметрией C_{2v} . Этот обмен был продемонстрирован на примере оптически активных алкокси- или гидроксизамещенных ферролов, рацемизирующихся при повышенных температурах.⁵⁷ Теоретическое рассмотрение процесса перехода из гипотетического промежуточного состояния **B** с симметрией C_{2v} к ферролу дано в работе⁵².



Существование равновесного перехода между ферролами **A** и **C** было продемонстрировано на другом красивом примере. В работе⁵⁸ показано, что при термоллизе триметаллического кластера $Fe_3(CO)_9(N_2Et_2)$ с фенилацетиленом образуются два изомера **37** и **38** (рис. 4) с выходом 18 и 57% соответственно. Нагревание чистых изомеров в растворе приводит к равновесной смеси двух комплексов, что наглядно подтверждает существование динамического перехода $A \rightleftharpoons C$. Из температурной зависимости константы равновесия была определена энтальпия изомеризации 90 ± 20 кДж·моль⁻¹ (большая погрешность связана с мед-

ленным разложением соединений при повышении температуры). Строение обоих изомеров установлено методом РСА.⁵⁹

Оба кластера содержат линейный триметаллический остов (угол $Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)$ равен 162 и 167° для изомеров **37** и **38** соответственно). Центральный атом железа связан как с μ -азоалкановым, так и с μ -бутадиенильным лигандами, которые расположены с разных сторон металлоцепи. МЦП-Фрагменты в обоих случаях имеют строение, подобное описанному для биядерных комплексов ферролов: длины связей $C-C$ выравнены, а эндоциклический атом металла выходит из плоскости бутадиенового фрагмента в противоположную от π -координированного атома металла сторону (перегиб метallaциклов по линии $C(13) \cdots C(21)$ составляет 15.2 и 12.9° для комплексов **37** и **38** соответственно).

Аналогичное строение описано еще для нескольких гомо- и гетерометаллических триядерных комплексов,^{60–65} включающих раскрытую металлоцепь и МЦП-фрагмент. Только в одном комплексе⁶⁰ реализуется структура, в которой центральный атом металла входит в состав метallaцикла (как в изомере **38**). В остальных случаях метallaцикл образован крайним атомом металла (аналогично изомеру **37**). Во всех соединениях строение биядерного фрагмента с метallaциклом близко к наблюдаемому в биядерных комплексах феррольного типа.

2. Фосфиновые производные

Одна из особенностей биядерных карбонильных комплексов феррольного типа (см. табл. 1) — более короткая связь между атомом металла M^1 и карбонильной группой $CO(1)$, расположенной перпендикулярно плоскости метallaцикла, по сравнению с двумя другими расстояниями ($M^1-CO(2)$ и $M^1-CO(3)$) до карбонильных групп, расположенных в *транс*-положениях к σ -связям $M^1-C(1)$ и $M^1-C(4)$. Например, средние значения длин связей $M^1-CO(1)$ и $M^1-CO(2,3)$ для комплексов железа равны 1.76 и 1.81 Å соответственно.

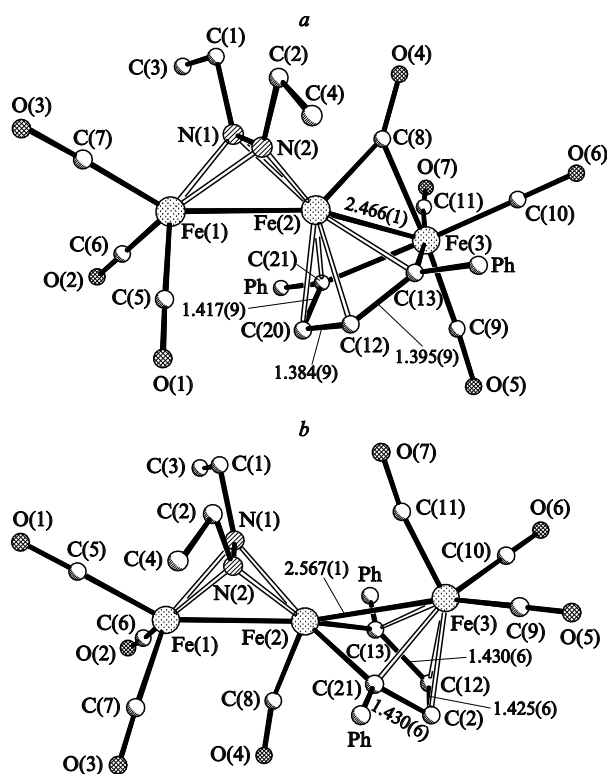
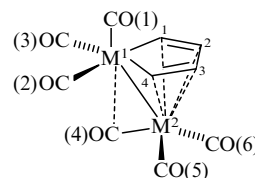


Рис. 4. Строение изомеров **37** (a) и **38** (b) состава $Fe_2(CO)_7(\mu-N_2Et_2) \cdot (\mu-HCCPh)_2$.⁵⁹

Здесь и далее длины связей приведены в Å. Фенильные заместители при атомах $C(13)$ и $C(21)$ не показаны. Средние расстояния $Fe-C$ в метallaцикле 2.02 и 1.93 Å, $Fe-C_{MCP}$ (π -координация) — 2.09 и 2.11 Å в изомерах **37** и **38** соответственно.



Заметное укорочение связи $M^1-CO(1)$ может иметь два альтернативных объяснения:¹⁷ а) увеличение электронной плотности на атоме M^1 за счет дативной связи $M^2 \rightarrow M^1$, что в свою очередь приводит к увеличению обратного донирования атома M^1 на группу $CO(1)$; б) электронный дефицит на атоме металла M^1 сбалансирован увеличением электронного донирования группой $CO(1)$. Второе предположение подтверждается тем, что именно карбонильная группа $CO(1)$ замещается на более сильный σ -донор, например фосфиновый лиганд.^{54, 66–68} Так, длительное кипячение $(C_4Ph_4)Fe_2(CO)_6$ с трифенилфосфином в толуоле дает единственный продукт $(C_4Ph_4)Fe_2(CO)_5PPh_3$ (**39**), строение которого было определено с помощью РСА⁵⁴ и представлено на рис. 5 (до этого исследования предполагалось, что фосфиновый лиганд связан с экзоциклическим атомом железа⁶⁹).

Сравнение геометрических параметров комплекса **39** и его карбонильного аналога (соединение **16**, табл. 1) показывает отсутствие существенных различий в их строении. В то же время для комплексов железа и рутения с триметилфосфиновым лигандом,^{66, 67} который является более сильным донором по сравнению с трифенилфосфиновым лигандом, обнаружены наиболее короткие расстояния $M^1 \cdots CO_{lim}$

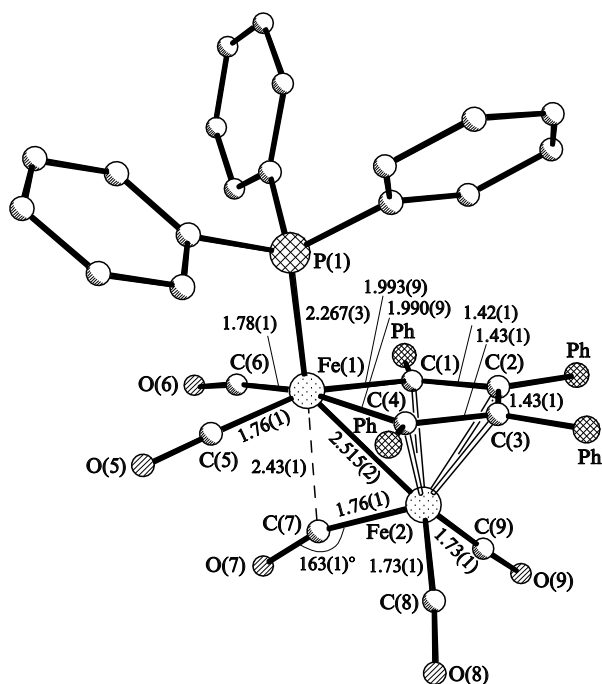


Рис. 5. Строение комплекса **39**.⁵⁴
Среднее расстояние Fe(2)–С_{МЦП} 2.14 Å.

(2.223(8) Å для Fe (см.⁶⁶) и 2.236(3) Å для Ru (см.⁶⁷)) в ряду карбонильных комплексов феррольного типа (см. табл. 1).

Следует отметить, что во всех монофосфиновых производных, структура которых изучена, фосфиновый лиганд координирован с атомом металла МЦП-фрагмента. Вероятно, такой изомер термодинамически более устойчив по сравнению с изомером, в котором этот же лиганд координирован со вторым атомом металла М². Координация фосфинового лиганда с атомом М² отмечена лишь для дифосфиновых производных, получаемых последовательным замещением двух групп СО в гексакарбонильных биядерных комплексах.^{67, 68}

3. Комплексы с η^5 - и η^1 - η^4 -координацией металлациклопентадиенового фрагмента

При описании комплексов феррольного типа многими авторами (см., например,^{61, 63}) привлекалась аналогия между МЦП-фрагментом и циклопентадиенильным лигандом. В пользу такой аналогии говорят геометрия металлацикла (близкое к плоскому строение, выравнивание длин связей С–С), данные спектральных и электрохимических исследований,⁷⁰ результаты теоретических расчетов.^{18, 52} Ряд гомо- и гетероядерных комплексов феррольного типа, в которых экзоциклический атом металла одновременно координирован с металлациклом и циклопентадиенильным лигандом (**B2**, **C3**, **C4**, **D4** на рис. 2), относят к своеобразному типу металламаллоценов.^{70–73} Интересно рассмотреть строение двух рутениевых комплексов **40**⁷⁴ и **41**⁷⁵ (см. рис. 6).

В отличие от карбонильных гомометаллических биядерных комплексов подгруппы железа с η^5 -координацией МЦП-фрагмента (C1 и C2 на рис. 2), в комплексах **40** и **41** реализуется η^1 - η^4 -тип координации металлацикла. Это обусловлено различием в числе электронов, донируемых на атомы металла со стороны внешнего лигандного окружения, — в карбонильных комплексах каждый атом металла получает по 6 электронов, тогда как в комплексах **40** и **41** эндоциклический атом рутения получает 7 электронов, а экзоциклический атом рутения — 5 электронов. Два способа

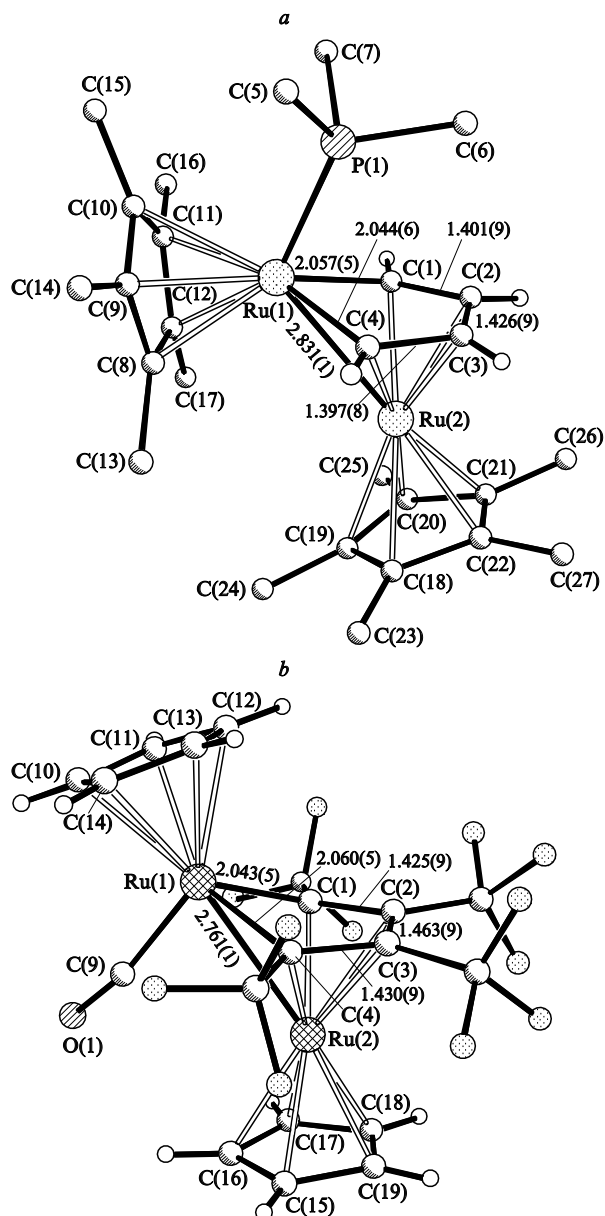


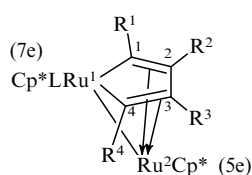
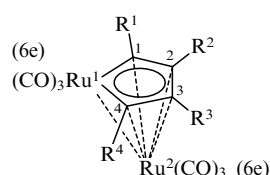
Рис. 6. Строение комплексов $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-}\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)$. $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ (**40**)⁷⁴ (a) и $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^4\text{-C}_4(\text{CF}_3)_4)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**41**)⁷⁵ (b).

описания координации МЦП-фрагмента в биядерных комплексах подразумевают различное электронное строение металлациклов и предложены нами на основании формального применения правила ЭАН (см. описание к рис. 2). Оказалось, что использование данного подхода подтверждается и различиями в геометрическом строении рассматриваемых комплексов.

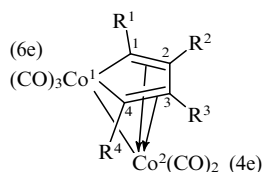
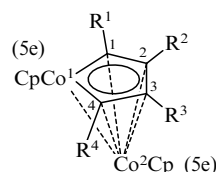
В комплексе **40** наблюдается существенное удлинение связи Ru(1)–Ru(2) (2.831(1) Å) по сравнению со связью Ru–Ru в карбонильных комплексах рутения **25**–**33** (среднее значение 2.721 Å, см. табл. 1). Кроме того, строение МЦП-фрагмента в комплексе **40** отклоняется от планарного с углом перегиба металлацикла по линии C(1)··C(4) 18.2°, что также заметно больше среднего значения 10.7° для карбонильных комплексов **25**–**33** (параметр τ в табл. 1). Можно предположить, что данные изменения в комплексе **40** обусловлены только стерическим отталкиванием метильных групп пента-

метилциклопентадиенильных лигандов, находящихся в *цис*-положении по отношению к связи металл—металл. Однако сравнение с комплексом **41**, в котором циклопентадиенильные лиганды находятся в *транс*-положении к связи металл—металл и стерические затруднения отсутствуют, свидетельствует о преимущественном влиянии электронных свойств лигандного окружения атомов рутения на строение биядерного фрагмента с металлациклом. В комплексе **41** связь Ru(1)—Ru(2) (2.761(1) Å) короче, чем в комплексе **40**, однако остается заметно длиннее среднего значения для карбонильных комплексов рутения **25–33**. Строение МЦП-фрагмента в комплексе **41** в отсутствие стерических затруднений аналогично наблюдавшемуся в комплексе **40** — угол перегиба металлацикла составляет 23,1°. Связи C—C в обоих случаях выравнены, а длины связей Ru—C в металлациклах близки к значениям, характерным для других рутенациклопентадиенильных фрагментов.

Кроме комплексов **40** и **41** имеется ряд аналогичных соединений рутения с циклопентадиенильными лигандами и разными лигандами другой природы при атоме Ru(1).^{76–78} Во всех случаях наблюдается удлинение связи Ru—Ru и большее отклонение от планарного строения МЦП-фрагмента по сравнению с гексакарбонильными комплексами рутения феррольного типа. В связи с этим представляет интерес сравнение с биядерными карбонильными комплексами кобальта Co₂(CO)₅(C₄R₄) (**D1** на рис. 2), формальное рассмотрение которых также приводит к η¹-η⁴-координации МЦП-фрагмента. В работе⁸ приведено описание строения всех известных биядерных карбонильных комплексов кобальта с МЦП-фрагментом. Авторы отмечают, что строение комплексов не зависит от природы заместителей в органической части металлацикла и характеризуется выравниванием длин связей C—C в диеновом фрагменте, существенным отклонением металлацикла от плоского строения (сред-

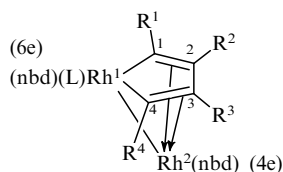
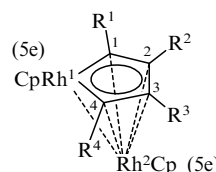
**40–44****25–33** (см. табл. 1)

Соединения	L	Заместители	Ссылки
40	PMe ₃	R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴ = H	74
41	CO	R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴ = CF ₃ ; Cp* = C ₅ H ₅	75
42	C ₂ H ₄	R ¹ , R ⁴ = Me; R ² , R ³ = H	76
43	2{Cl}	R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴ = H	77
44	2{Me}	R ¹ , R ³ = COOMe; R ² , R ⁴ = H	78

**45–49****50–52**

Соединения	Заместители	Ссылки
45	R ¹ –R ² = R ³ –R ⁴ = (CH ₂) ₆	8
46	R ¹ , R ⁴ = SF ₅ ; R ² , R ³ = H	8
47	R ¹ , R ⁴ = H; R ² –R ³ = CMe ₂ N(Me)CMe ₂	8
48	R ¹ , R ⁴ = Ph; R ² , R ³ = H	8
49	R ¹ = Ph; R ² = H; R ³ , R ⁴ = Me	8

Соединения	Заместители	Ссылки
50	R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴ = Cl	79
51	R ¹ –R ² = R ³ –R ⁴ = C ₄ H ₄ ; Cp = C ₅ Me ₅	80
52	R ¹ –R ² = C ₄ H ₄ , R ³ = Me, R ⁴ = H	81

**53, 54** (nbd — норборнадиен)**55–58**

Соединения	L	Заместители	Ссылки
53	PMe ₃	R ¹ , R ⁴ = H; R ² , R ³ = Me	82
54	PPh ₃	R ¹ = C≡CPh; R ² , R ⁴ = Ph; R ³ = H	83

Соединения	Заместители	Ссылки
55	R ¹ = COOMe; R ² = Me; R ³ , R ⁴ = CF ₃	84
56	R ¹ –R ² = R ³ –R ⁴ = C ₄ H ₄ ; Cp = C ₅ Me ₅	80
57	R ¹ –R ² = C ₄ H ₄ , R ³ = Ph, R ⁴ = H	85
58	R ¹ –R ² = C ₄ H ₄ , R ³ = Me, R ⁴ = H	85

Рис. 7. Биядерные комплексы с η¹-η⁴- и η⁵-координацией МЦП-фрагмента.

нее значение угла перегиба металлацикла 16.5°) и незначительным укорочением связей $\text{Co}-\text{C}$ в цикле ($1.973 \text{ \AA}$) по сравнению с типичными значениями для σ -связи $\text{Co}-\text{C}$. Таким образом, использование аналогии между МЦП-фрагментом и циклопентадиенильным лигандом в этих комплексах, по мнению авторов⁸, не вполне корректно.

Для более полного сравнения комплексов с различным типом связывания МЦП-фрагмента (η^1 - η^4 - или η^5 -координация металлацикла) мы выбрали соединения с одинаковыми атомами металла и разным лигандным окружением. Кроме описанных выше комплексов рутения, такие пары существуют для кобальта и родия. На рис. 7 представлено строение этих соединений, их основные геометрические параметры приведены в табл. 2.

На рис. 7 в круглых скобках указано число электронов, донируемых внешним лигандным окружением атомам металлов M^1 и M^2 . В тех случаях, когда эти значения неодинаковы (соединения в левой части рисунка), для выполнения правила ЭАН предполагается, что органический лиганд образует две σ -связи с атомом M^1 , формируя МЦП-фрагмент, который в свою очередь координирован с атомом M^2 по η^1 - η^4 -типу (σ -связь металл—металл и π -координация бутадиенового звена). Для комплексов с одинаковым лигандным окружением атомов M^1 и M^2 (соединения в правой части рисунка) такое рассмотрение приводит к неэквивалентности атомов металла, и перераспределение электронной плотности, по-видимому, происходит через общую π -систему металлацикла (η^5 -координация МЦП-фрагмента).

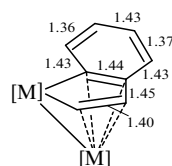
Как видно из табл. 2, при переходе от соединений с η^1 - η^4 -координацией МЦП-фрагмента к соединениям с η^5 -координацией длина связи металл—металл уменьшается на 0.03 – $0.08 \text{ \AA}$. Строение МЦП-фрагмента также изменяется в зависимости от типа его координации: в комплексах с η^5 -координацией металлацикл имеет более плоское строение, чем в комплексах с η^1 - η^4 -координацией (параметр τ). Кроме того, для комплексов кобальта и родия наблюдается заметное укорочение длин связей $\text{M}^1-\text{C}(1)$ и $\text{M}^1-\text{C}(4)$ в металлациклах для соединений с η^5 -координацией МЦП-фрагмента. В комплексах рутения такого различия не наблюдается.

Таким образом, в биядерных комплексах, содержащих МЦП-фрагмент, в зависимости от числа электронов, донируемых лигандным окружением каждого из атомов металла, реализуется два типа координации металлацикла, различающиеся геометрическими параметрами (см. табл. 1, 2). Для комплексов с η^1 - η^4 -типом координации МЦП-фрагмента характерно неплоское строение металлацикла с выходом эндоциклического атома металла из плоскости бутадиенового звена в противоположную второму атому металла сторону (угол перегиба металлацикла близок к 20°). Комплексы с η^5 -типом координации МЦП-фрагмента характеризуются более плоским строением металлацикла с незна-

чительным выходом эндоциклического атома металла в любую сторону из плоскости бутадиенового звена (угол перегиба металлацикла близок к 5°). В этом случае металлацикл, по-видимому, с большим основанием можно отнести к ароматическим гетероциклам. Для комплексов с η^5 -координацией также характерно укорочение связи металл—металл, в некоторых случаях отмечены более короткие связи металл—углерод в металлацикле. В биядерных карбонильных комплексах металлов подгруппы железа со скрещенной ориентацией карбонильных лигандов строение МЦП-фрагментов соответствует промежуточному между η^1 - η^4 - и η^5 -типами координации (среднее значение угла перегиба металлациклов составляет 11°). Это объясняется дополнительным взаимодействием между атомами металла через «полумостиковую» карбонильную группу. По-видимому, такое дополнительное взаимодействие является альтернативным путем перераспределения электронной плотности между атомами металла и приводит к меньшему вкладу π -системы металлацикла в этот процесс. Проведенный анализ показывает, что наиболее чувствительным к изменению типа координации МЦП-фрагмента в биядерных комплексах переходных металлов является угол перегиба металлацикла, характеризующий выход эндоциклического атома металла из плоскости бутадиенового звена.

III. Координация металлацикленового фрагмента

Среди комплексов переходных металлов, содержащих МЦП-фрагмент, имеется большой ряд би- и полиядерных соединений, в которых пятичленный металлацикл сочленен с бензольным кольцом, образуя металлацикленовую систему.



На схеме приведены усредненные значения длин связей $\text{C}-\text{C}$ (в $\text{\AA}$) для биядерных комплексов с металлацикленовым фрагментом.^{31, 49, 67, 80, 81, 85–89} В выборке мы не учитывали полиядерные комплексы, поскольку присутствие дополнительных атомов металлов усложняет рассмотрение, а также комплексы, в которых шестичленный цикл присоединен по одинарной связи $\text{C}-\text{C}$ МЦП-фрагмента или присоединены два шестичленных цикла (как, например, в комплексе **18** (см³⁶)).

Распределение длин связей в металлацикленовой системе свидетельствует о заметном различии двойных и одинарных связей $\text{C}-\text{C}$, а также об уменьшении порядка двойной связи, по которой происходит сочленение двух циклов. Отметим, что для металлацикленовых фрагментов характерно планарное строение — среднее значение двугранного угла между плоскостями пятичленного и шестичленного циклов равно 6.4° (если исключить из рассмотрения атом металла, это значение составляет 3.6°).

Факт разделения общей π -системы металлацикленового фрагмента на два бутадиеновых звена был наглядно продемонстрирован в работе⁹⁰, в которой описано строение триядерного комплекса **59** (рис. 8).

Как видно из рисунка, атомы железа $\text{Fe}(2)$ и $\text{Fe}(3)$ расположены по разные стороны от бициклического фрагмента, строение которого существенно отклоняется от планарного. Можно выделить два плоских фрагмента $\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(3)\text{C}(4)\text{C}(5)\text{C}(8)$ и $\text{C}(5)\text{C}(6)\text{C}(7)\text{C}(8)$, двугранный угол между которыми равен 32.5° . Таким образом, можно

Таблица 2. Некоторые усредненные геометрические параметры для комплексов с различным типом связывания МЦП-фрагмента.

Металл	Тип координации МЦП-фрагмента	M^1-M^2 , $\text{\AA}$	$\text{M}^1-\text{C}(1,4)$, $\text{\AA}$	τ , ^a град	Соединения
Ru	η^1 - η^4	2.806	2.060	21.8	40–44
	η^5	2.725	2.073	9.3	25–33
Co	η^1 - η^4	2.488	1.973	16.5	45–49
	η^5	2.451	1.889	5.7	50–52
Rh	η^1 - η^4	2.708	2.048	16.5	53, 54
	η^5	2.648	1.991	4.2	55–58

^a Угол перегиба металлацикла по линии $\text{C}(1)\cdots\text{C}(4)$.

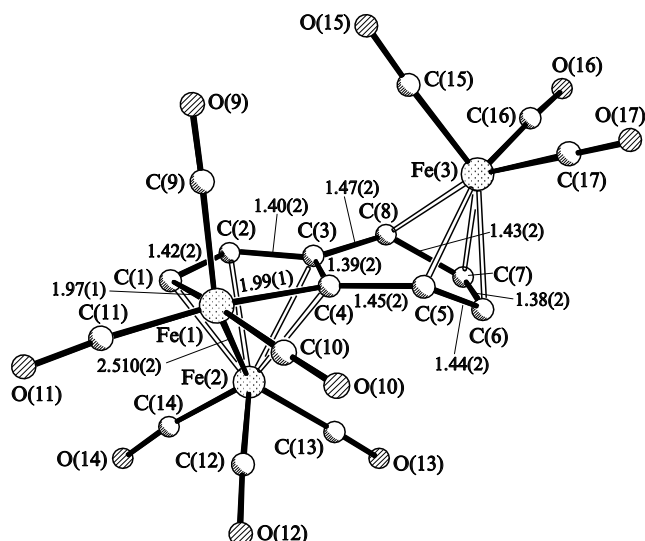


Рис. 8. Строение ферраинденового комплекса $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{C}_8\text{H}_6)$ (**59**).⁹⁰

считать, что молекула **59** состоит из двух изолированных частей: *цис*-бутадиентрикарбонилжелеза и биядерного феррольного комплекса. Последний имеет обычное для подобных комплексов строение: связи углерод–углерод в МЦП-фрагменте выравнены; атом Fe(1) выходит из плоскости четырех атомов углерода на 0.16 Å в сторону, противоположную атому Fe(2), при этом перегиб металаццикла по линии C(1)–C(4) составляет 8.0°; в фрагменте $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ реализуется скрещенная ориентация карбонильных групп (координация «полумостиковой» карбонильной группы C(12)O(12) отклоняется на 11° от линейной, расстояние Fe(1)–C(12) равно 2.53 Å). Связи C(3)–C(8) и C(4)–C(5) в пределах ошибок имеют обычные для одинарной связи C(sp²)–C(sp²) значения. Позже был описан⁹¹ аналогичный комплекс с *n*-толилным заместителем при атоме C(2) и метильным заместителем при атоме C(7).

Еще более интересный результат был получен в работе⁹² при изучении десульфирования бензотиофена в реакции с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Описано строение трехядерного комплекса **60** (рис. 9, табл. 3), в котором присутствует металаинденовая система. Однако тип координации отличается от наблюдавшегося в соединении **59**.

В комплексе **60** оба дополнительных атома рутения находятся по одну сторону бициклической системы. Пятичленный металаццикл координирует второй атом рутения Ru(2) одной двойной связью C(1)=C(2), тогда как два других атома углерода металаццикла, C(3) и C(4), участвуют в η⁶-координации третьего атома рутения Ru(3). Учитывая плоское строение металаинденовой системы (двугранный угол между средними плоскостями пятичленного металаццикла и шестичленного бензольного цикла составляет 7.6°), авторы рассматривают $\text{C}_8\text{H}_6\text{Ru}(\text{CO})_3$ -фрагмент как 8-электронный лиганд, π-связанный с группой $\text{Ru}_2(\text{CO})_5$.

Три рутенаинденовых комплекса аналогичного строения **61–63** были описаны в ходе изучения продуктов реакций $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ с замещенными бензолами.^{93–95} Их основные геометрические параметры представлены в табл. 3.

Как и в комплексе **60**, металаинденовая система в комплексах **61–63** имеет плоское строение (двугранный угол между плоскостями пятичленного металаццикла и шестичленного цикла составляет в среднем 4.5°).

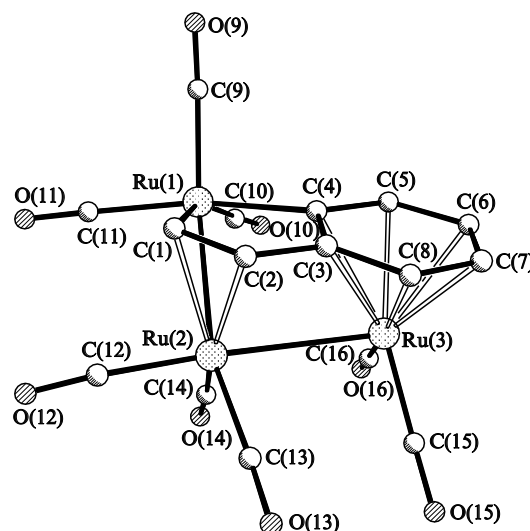
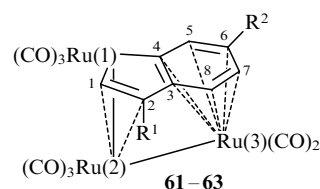


Рис. 9. Строение рутенаинденового комплекса $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_8\text{H}_6)$ (**60**).⁹²



Соединение	R ¹	R ²	Ссылки
61	Me	H	93
62	Me	C(CH ₂)Me	94
63	H	Me	95

Очевидно, что в этих четырех комплексах реализуется совершенно иной тип координации МЦП-фрагмента по сравнению со всеми описанными ранее соединениями, в которых металаццикл симметрично связан с одним дополнительным металлоцентром по η⁵-типу. В комплексах **60–63** пятичленный металаццикл связан с двумя дополнительными метал-

Таблица 3. Основные геометрические параметры комплексов **60–63** (длины связей в Å, углы в град).

Параметр	Соединение			
	60	61	62	63
Ru(1)–Ru(2)	2.781	2.774	2.781	2.783
Ru(2)–Ru(3)	2.946	2.951	2.951	2.958
Ru(1)–C(1)	2.058	2.042	2.052	2.057
Ru(1)–C(4)	2.088	2.093	2.106	2.096
Ru(2)–C(1)	2.237	2.246	2.252	2.233
Ru(2)–C(2)	2.257	2.266	2.280	2.249
Ru(3)–C(3)	2.351	2.374	2.342	2.352
Ru(3)–C(4)	2.322	2.335	2.316	2.356
Ru(3)–C(5–8)	2.248–2.295	2.244–2.305	2.261–2.299	2.275–2.280
C(1)–C(2)	1.400	1.394	1.394	1.394
C(2)–C(3)	1.458	1.445	1.478	1.453
C(3)–C(4)	1.454	1.450	1.449	1.440
C–C (в бензольном кольце)	1.399–1.430	1.384–1.432	1.400–1.438	1.392–1.438
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	83.5	85.2	84.8	86.8

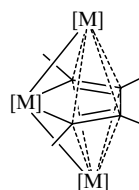
лоцентрами, причем с одним из них (атом Ru(2)) — по η^3 -типу (в координации участвуют свободная двойная связь C(1)=C(2) и атом Ru(1)), а со вторым (атом Ru(3)) — по η^2 -типу (координация двойной связью C(3)=C(4), участвующей в сочленении с шестичленным циклом). При координации происходит локализация связей углерод—углерод в пятичленном металлацикле; особенно четко это проявляется в длине связи C(2)—C(3), которая во всех комплексах в пределах ошибок соответствует длине одинарной связи C(sp²)—C(sp²). Интересная особенность строения МЦП-фрагмента в комплексах **60–63** — выход атома металла Ru(1) из плоскости четырех атомов углерода C(1), C(2), C(3) и C(4) по направлению к двум другим атомам металла Ru(2) и Ru(3). Угол перегиба металлацикла по линии C(1)⋯C(4) составляет в среднем 9.4°, при этом торсионный угол C(1)—C(2)—C(3)—C(4) равен 2.5°. Следует также отметить, что во всех комплексах отсутствует дополнительное полумостиковое взаимодействие между атомами рутения с участием карбонильных лигандов, которое характерно для комплексов рутения феррольного типа.

Как видно из приведенного описания, появление в комплексах, содержащих МЦП-фрагмент, второго дополнительного металлоцентра может приводить к существенному изменению способа координации металлацикла. Ниже описаны основные типы координации МЦП-фрагмента в полиядерных комплексах переходных металлов.

IV. Триметаллические кластеры с геометрией пентагональной бипирамиды

Кроме описанных выше биядерных комплексов с МЦП-фрагментом существует еще один распространенный класс

родственных соединений, которые имеют геометрию пентагональной бипирамиды.

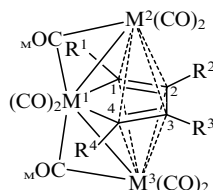


В этом случае МЦП-фрагмент координирован по η^5 -типу с двумя атомами металла, расположенными симметрично по обе стороны от плоскости металлацикла. Подобные комплексы часто образуются в тех же реакциях, которые приводят к биядерным комплексам феррольного типа. Особенно это характерно для реакций карбониллов металлов подгруппы железа с алкинами.^{12, 13}

Описание первой структуры триядерного комплекса железа Fe₃(CO)₈(PhC₂Ph)₂, имеющего строение пентагональной бипирамиды, было опубликовано почти 40 лет назад.⁹⁶ Впоследствии изучены структуры ряда аналогичных гомоядерных кластеров железа и рутения; их основные геометрические параметры приведены в табл. 4.

Комплексы **64–80** содержат раскрытый триметаллический остов с двумя примерно равными по длине связями металл—металл и углом между ними, близким к 90°. Каждый атом металла имеет по две терминальные СО-группы, и еще две карбонильные группы образуют мостики между центральным и периферическими атомами металлов; при этом мостиковые СО-группы несколько сдвинуты к периферическим атомам металла (расстояния M¹—CO_м в среднем на 0.2 Å длиннее, чем расстояния M²—CO_м и

Таблица 4. Основные геометрические параметры (расстояния в Å, углы в град) триядерных комплексов железа и рутения с геометрией пентагональной бипирамиды.



Соединение ^a	Заместители	M ¹ —M ² , M ¹ —M ³	Угол M ² —M ¹ —M ³	M ¹ —C(1), M ¹ —C(4)	C(1)—C(2), C(2)—C(3), C(3)—C(4)	τ^b	M ¹ —CO _м	M ² —CO _м , M ³ —CO _м	Ссылки
64	R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = Ph	2.428 2.435	87.6	2.062 2.031	1.457 1.458 1.434	1.3	1.991 1.988	1.841 1.770	96
65	R ¹ = R ³ = NEt ₂ , R ² = R ⁴ = Me	2.430 2.437	88.1	2.093 2.067	1.447 1.466 1.467	1.1	2.061 2.061	1.865 1.869	97
66	R ¹ = R ⁴ = F, R ² = R ³ = H	2.436 2.433	88.4	1.986 1.971	1.414 1.420 1.436	0.2	2.097 2.078	1.850 1.860	98
67	R ¹ = R ² = F, R ³ = R ⁴ = H	2.433 2.433	88.4	1.988 2.054	1.418 1.414 1.427	0	2.081 2.081	1.876 1.876	98
68	R ¹ = R ⁴ = F, R ² = Ph, R ³ = Me	2.425 2.426	88.8	2.007 1.948	1.422 1.457 1.459	1.9	1.964 2.127	1.902 1.828	98
69	R ¹ = R ² = Ph, R ³ = Me, R ⁴ = OEt	2.440 2.440	87.8	2.061 2.053	1.441 1.438 1.444	1.7	2.046 2.072	1.861 1.849	99

Таблица 4 (окончание).

Соединение ^a	Заместители	M ¹ –M ² , M ¹ –M ³	Угол M ² –M ¹ –M ³	M ¹ –C(1), M ¹ –C(4)	C(1)–C(2), C(2)–C(3), C(3)–C(4)	τ ^b	M ¹ –CO _M	M ² –CO _M , M ³ –CO _M	Ссыл- ки
70	R ¹ = R ² = SiMe ₃ , R ³ = OEt, R ⁴ = Me	2.426 2.439	87.2	2.118 2.012	1.465 1.465 1.425	3.4	2.087 2.003	1.846 1.884	99
71	R ¹ = R ³ = Ph, R ² = NEt ₂ , R ⁴ = CPh	2.442 2.422	88.4	2.058 1.996	1.476 1.468 1.445	0.6	2.061 2.066	1.754 1.825	26
72	R ¹ = Ph, R ² = R ³ = NEt ₂ , R ⁴ = CHCHMe	2.429 2.420	88.7	2.076 2.075	1.431 1.477 1.440	1.2	2.085 2.005	1.841 1.854	100
73^c	R ¹ = R ⁴ = H, R ² –R ³ = = CMe ₂ NHCHMe ₂	2.427 2.411	88.1	2.053 2.073	1.428 1.443 1.436	0.3	2.044 2.006	1.860 1.856	101
		2.419 2.406	88.7	2.062 2.064	1.431 1.439 1.423	0.6	2.056 2.001	1.865 1.859	
74	R ¹ = R ² = Et, R ³ = H, R ⁴ = CH ₂ N(Me)CH ₂ Ph	2.431 2.440	87.3	2.058 2.036	1.443 1.445 1.432	0.7	2.085 2.046	1.845 1.859	25
75	R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = Ph	2.670 2.672	89.1	2.218 2.216	1.460 1.472 1.451	0.9	2.158 2.156	2.028 2.008	102
76	R ¹ = R ⁴ = Ph, R ² –R ³ = C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₄	2.669 2.652	89.1	2.198 2.243	1.436 1.471 1.439	1.4	2.155 2.096	2.000 1.988	103
77	R ¹ = R ³ = Bu ^t , R ² = H, R ⁴ = CHCHBu ^t	2.661 2.669	88.8	2.172 2.226	1.425 1.450 1.419	0.6	2.117 2.142	2.008 1.976	104
78	R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = Me	2.651 2.651	88.6	2.207 2.219	1.450 1.460 1.441	0	2.190 2.190	1.999 1.999	105
79	R ¹ = R ⁴ = Ph, R ² = R ³ = H	2.683 2.683	89.0	2.209 2.209	1.442 1.454 1.442	0.4	2.169 2.169	2.014 2.014	106
80	R ¹ –R ² = C ₁₀ H ₁₆ , R ³ = R ⁴ = Ph	2.668 2.664	88.7	2.203 2.220	1.427 1.493 1.469	1.0	2.196 2.136	1.964 1.998	107

^a M = Fe (**64–74**), Ru (**75–80**). ^b Угол перегиба металацкла по линии C(1)···C(4). ^c Две независимые молекулы в кристалле.

M³–CO_M). Центральный атом металла образует две σ -связи с бутадиеновым звеном. Сформированный таким образом МЦП-фрагмент в свою очередь симметрично связан по π -типу с обоими периферическими атомами металла в вершинах бипирамиды.

Металацкл имеет плоское строение (параметр τ в табл. 4) и рассекает всю структуру на две эквивалентные части, каждая из которых близка по строению к биядерным комплексам железа и рутения феррольного типа. Особенно явно общая симметрия этих комплексов проявляется в кристаллических структурах соединений **67**, **78** и **79**, молекулы которых находятся в частном положении на зеркальной плоскости симметрии, проходящей через плоскость металацкла. Связи углерод–углерод в МЦП-фрагментах комплексов **64–80** выравнены, а расстояния металл–металл (средние значения 2.429 Å для комплексов железа и 2.666 Å для комплексов рутения) заметно укорочены по сравнению с

соответствующими связями в биядерных комплексах феррольного типа (см. табл. 1).

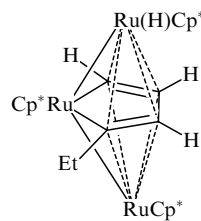
Для описания строения триядерных комплексов, приведенных в табл. 4, часто используют представления о полиэдрических кластерах (см., например, работы^{26, 100} и обзор¹³), для которых существуют правила подсчета числа скелетных электронов (т.е. электронов, которые осуществляют связывание в полиэдре), называемые правилами Уэйда, или правилами « $2n + 2$ ».¹⁰⁸

В комплексах **64–80** M₃C₄-систему можно рассматривать как *клозо*-структуру с геометрией пентагональной бипирамиды. Согласно правилам Уэйда для семивершинного полиэдра необходимо 16 скелетных электронов; легко показать, что для всех соединений, перечисленных в табл. 4, это соблюдается. Удаление одной из вершин бипирамиды, занятой группой Fe(CO)₂ или Ru(CO)₂, не вносящей скелетных электронов, превращает семивершинную *клозо*-систему в шестивершинный пирамидальный кластер *нидо*-строения —

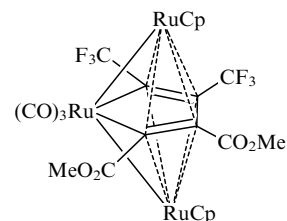
суммарное число скелетных электронов при этом не меняется. Получающиеся при этом шестивершинные кластеры представляют собой обсуждавшиеся выше биядерные карбонильные комплексы феррольного типа. Следует отметить, что все биядерные комплексы, показанные на рис. 2 и содержащие различные атомы переходных металлов с различным лигандным окружением, можно описать как *нидо*-системы с геометрией пентагональной пирамиды, имеющие 16 скелетных электронов.

Возможность превращения триядерных комплексов состава $M_3(CO)_8(RC_2R)_2$ в биядерные комплексы $M_2(CO)_6(RC_2R)_2$ была показана в первых исследованиях химического поведения этих кластеров^{109, 110} и впоследствии подтверждалась во многих работах (см., например,^{98, 111}). Превращение происходит при термоллизе в жестких условиях, однако другие продукты при этом не образуются, что свидетельствует о высокой устойчивости феррольных комплексов и МЦП-фрагмента. В ходе изучения электронного строения производных феррациклопентадиена (биядерного и триядерного комплексов) на основании данных фотоэлектронной спектроскопии и теоретических (*ab initio*) расчетов¹¹² продемонстрирована высокая степень делокализации электронной плотности в этих кластерах, а также сильное σ -взаимодействие Fe—C в металлацикле, что объясняет стабильность МЦП-фрагмента в химических реакциях. О существенной делокализации электронной плотности в триядерных кластерах железа и рутения с геометрией пентагональной бипирамиды говорят и данные спектроскопических (ИК, ЯМР 1H и ^{13}C) и электрохимических исследований большого числа соединений с различными заместителями при атомах углерода металлациклов.^{111, 113}

Кроме упомянутых выше триядерных карбонильных комплексов железа и рутения с геометрией пентагональной бипирамиды **64–80**, описаны шесть соединений аналогичного строения с другими атомами переходных металлов и/или другим лигандным окружением: два гетероядерных комплекса состава $Re_2Fe(CO)_9(CH=CHC_6H_4)$ (**81**)¹¹⁴ и $Cr^*WRe_2(CO)_7(\mu-H)(CH=CHC_6H_8)$ (**82**),¹¹⁵ а также триядерные комплексы иридия $Ir_3(2\eta^2-cod)_3(\mu-H)(C_4H_4)$ (*cod* — циклооктадиен) (**83**)⁸² и рутения $Ru_3(CO)_6(dppm)(C_4H_2Ph_2)$ (*dppm* — бис(дифенилфосфин)метан) (**84**),¹¹⁶ $Cr_3^*Ru_3(H)(C_4H_3Et)$ (**85a**)¹¹⁷ и $Cr_2Ru_3(CO)_3\{C_2(CF_3)_2C_2(CO_2Me)_2\}$ (**85b**),¹¹⁸ причем два последних имеют необычное строение трехпалубного сэндвича. Все комплексы удовлетворяют правилу « $2n+2$ » числа скелетных электронов для *клозо*-полиэдра с геометрией пентагональной бипирамиды. Строение МЦП-фрагментов в комплексах **81–85** аналогично



85a

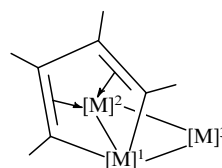


85b

наблюдавшемуся в триядерных карбонильных комплексах железа и рутения **64–80**.

V. Координация металлациклопентадиенового фрагмента на кластерах переходных металлов

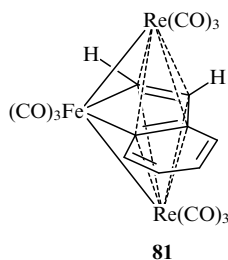
Многие триядерные и полиядерные комплексы с МЦП-фрагментом содержат структурный мотив, представленный на схеме.



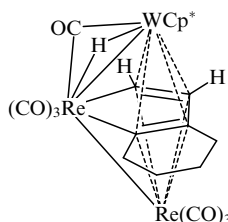
«Боковая», или $\mu_2-2\eta^1-\eta^4$ -координация органического лиганда на треугольном металлоостове типична для триметаллических кластеров железа, рутения и осмия.^{97, 119–137} Образование подобных комплексов наблюдается в реакциях карбонильных кластеров металлов подгруппы железа с алкинами и их функциональными производными. Комплексы содержат биядерный фрагмент феррольного типа и третий атом металла, не связанный непосредственно с органической частью металлацикла.

Структурные формулы и некоторые геометрические параметры треугольных комплексов металлов подгруппы железа с данным типом координации МЦП-фрагмента приведены в табл. 5. Во всех комплексах присутствует МЦП-фрагмент, диеновое звено которого координировано по π -типу с атомом M^2 . Кроме этого, в некоторых случаях (комплексы **86**, **87**, **92–99**, **107–109**) функциональная группа при одном из α -атомов углерода металлацикла координирована с третьим атомом металла M^3 , не связанным непосредственно с МЦП-фрагментом. Реализация такого дополнительного взаимодействия приводит к наклону МЦП-фрагмента относительно плоскости треугольника из атомов металла (средний угол между плоскостями равен 63°). В тех случаях, когда дополнительная координация с третьим атомом металла отсутствует, металлацикл расположен почти перпендикулярно плоскости $M^1M^2M^3$ (средний угол между плоскостями составляет 83°).

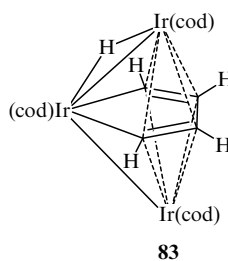
В комплексах, представленных в табл. 5, наблюдается неэквивалентность длин связей металл — металл. Так, значения длины связи M^1-M^2 близко к значениям, наблюдавшимся в биядерных комплексах феррольного типа (см. табл. 1, комплексы **1–36**). Примерно такие же или несколько большие значения получены для связи M^2-M^3 . В то же время связь M^1-M^3 между эндоциклическим атомом металла и атомом металла, не связанным непосредственно с МЦП-фрагментом, в большинстве случаев заметно удлинена. Наиболее явно эта тенденция наблюдается в комплексах **91**, **100–103** в отсутствие мостиковых лигандов, стягивающий эффект которых может существенно влиять на длины связей $M-M$. По этой причине интересно сравнить два родственных комплекса рутения $Ru_3(CO)_8(PPh_3)$. $\{C_4Ph_2(CH=CHPh)_2\}$ (**91**)¹²³ и $Ru_3(CO)_8\{C_4Ph_2(CH=CHPh)_2\}$ (**92**),¹²⁴ содержащих помимо МЦП-фрагмента только терми-



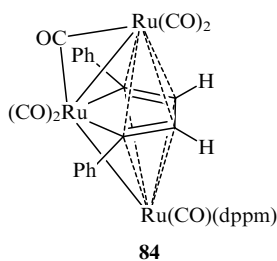
81



82



83



84

Таблица 5. Некоторые геометрические параметры (длины связей в Å, углы в град) треугольных кластеров Fe, Ru и Os с «боковой» координацией МЦП-фрагмента.

Соединение	Формула	M ¹ –M ² , M ² –M ³ , M ¹ –M ³	M ¹ –C(1), M ¹ –C(4)	C(1)–C(2), C(2)–C(3), C(3)–C(4)	ω^a	τ^b	θ^c	Ссылки
86		2.506 2.604 2.564	2.006 1.970	1.419 1.440 1.418	1.8	12.4	55.4	97
87		2.557 2.590 2.642	2.136 1.965	1.453 1.453 1.444	3.6	16.3	58.9	119
88		2.663 2.800 3.034	2.168 2.114	1.400 1.443 1.384	1.1	6.2	75.6	120
89		2.714 2.827 2.982	2.21 2.07	1.33 1.41 1.46	7.0	3.5	78.4	121
90		2.779 2.897 3.073	2.053 2.060	1.388 1.450 1.374	3.5	10.9	89.5	122
91		2.757 2.732 2.927	2.128 2.137	1.409 1.438 1.428	0.1	9.6	88.4	123
92		2.733 2.802 2.823	2.146 2.082	1.432 1.443 1.430	4.7	14.6	58.5	124
93		2.701 2.697 2.830	2.174 2.083	1.426 1.404 1.403	4.4	14.5	66.1	120

Таблица 5 (продолжение).

Соединение	Формула	M^1-M^2 , M^2-M^3 , M^1-M^3	$M^1-C(1)$, $M^1-C(4)$	$C(1)-C(2)$, $C(2)-C(3)$, $C(3)-C(4)$	ω^a	τ^b	θ^c	Ссылки
94		2.730 2.679 2.880	2.154 2.108	1.432 1.435 1.408	3.2	13.3	64.6	120
95		2.744 2.683 2.860	2.141 2.111	1.457 1.428 1.417	5.7	15.0	65.3	120
96		2.739 2.698 2.863	2.116 2.115	1.418 1.439 1.419	5.8	13.3	64.2	125
97		2.777 2.879 2.833	2.069 2.111	1.386 1.425 1.395	0.4	9.5	63.1	126
98		2.712 2.701 2.822	2.185 2.086	1.455 1.417 1.449	0.9	14.6	64.4	127
99 ^d		2.771 2.884 2.855 2.773 2.850 2.829	2.09 2.10 2.07 2.09	1.40 1.45 1.37 1.46 1.45 1.38	2.6 1.2	8.0 8.1	61.9 62.8	128
100 ^c		2.739 2.741 2.894 2.729 2.723 2.917	2.14 2.13 2.01 2.14	1.37 1.42 1.47 1.37 1.47 1.40	4.0 0.5	9.8 9.1	85.9 84.9	129
101		2.743 2.731 2.928	2.183 2.183	1.402 1.472 1.402	0	9.3	90.0	130

Таблица 5 (окончание).

Соединение	Формула	M^1-M^2 , M^2-M^3 , M^1-M^3	$M^1-C(1)$, $M^1-C(4)$	$C(1)-C(2)$, $C(2)-C(3)$, $C(3)-C(4)$	ω^a	τ^b	θ^c	Ссылки
102		2.752 2.739 2.905	2.132 2.149	1.400 1.442 1.439	0.3	7.9	89.9	131
103		2.761 2.732 2.921	2.182 2.054	1.269 1.509 1.521	2.4	6.4	87.4	131
104		2.677 2.794 2.737	2.150 2.097	1.361 1.475 1.437	4.9	-9.0	80.4	132
105		2.725 2.722 3.017	2.11 2.23	1.41 1.44 1.42	4.0	11.7	78.5	133
106		2.747 2.770 3.054	2.06 2.14	1.41 1.44 1.45	4.6	2.3	77.9	134
107		2.747 2.873 2.943	2.247 2.158	1.561 1.269 1.514	8.8	19.6	66.7	135
108		2.720 2.754 2.903	2.16 2.12	1.41 1.44 1.40	3.8	13.9	59.9	136
109		2.718 2.722 2.854	2.202 2.108	1.440 1.458 1.401	4.8	12.5	64.7	137

^a Торсионный угол C(1)–C(2)–C(3)–C(4). ^b Двугранный угол между плоскостями C(1)C(2)C(3)C(4) и C(1)M¹C(4). ^c Двугранный угол между средней плоскостью МЦП-фрагмента и плоскостью треугольника M¹M²M³. ^d Две кристаллографически независимые молекулы. ^e Две кристаллические модификации: моноклинная $P2_1/c$ и ромбическая $Iba2$.

нальные двухэлектронные лиганды (CO или PPh_3). Комплекс **92** выделен в термической реакции енина $PhCH=CHC\equiv CPh$ с $Ru_3(CO)_{12}$. Его взаимодействие с трифенилфосфином приводит к вытеснению алкенильного лиганда, π -координированного с атомом Ru(3), и образованию комплекса **91**.¹²³ Трифенилфосфиновый лиганд в комплексе **91** занимает одну из экваториальных позиций при атоме Ru(3) в *транс*-положении к связи Ru(1)—Ru(3).

Длина связи Ru(1)—Ru(2) в комплексах **92** и **91** (2.733(1) и 2.757(1) Å) остается почти без изменений и попадает в интервал значений, характерных для связей Ru—Ru в биядерных комплексах рутения феррольного типа (2.703—2.753 Å, см. табл. 1). Этот факт свидетельствует о структурной жесткости фрагмента независимо от типа комплекса, лигандного окружения атомов металла и заместителей при атомах углерода металлацикла.

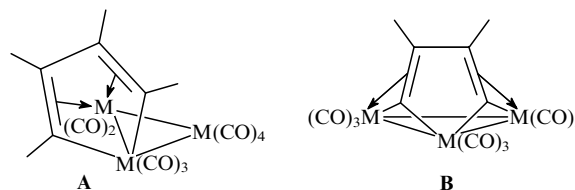
В то же время обращает на себя внимание перераспределение длин двух других связей металл—металл в комплексах **92** и **91**. Так, связь Ru(1)—Ru(3) в комплексе **91** (2.927(1) Å) существенно удлинена по сравнению с аналогичной связью в комплексе **92** (2.823(1) Å). Возможно, это связано с влиянием фосфинового лиганда, расположенного в *транс*-положении к связи Ru(1)—Ru(3), а также может быть обусловлено отсутствием стягивающего действия, возникающего при дополнительной координации с алкенильной группой органического лиганда. Последнее кажется более вероятным, так как аналогичное изменение длины связи Ru(1)—Ru(3) наблюдается при сравнении комплексов **88–90** (2.982–3.073 Å) и **93–99** (2.822–2.880 Å) без дополнительной координации с атомом Ru(3) и с такой координацией соответственно (см. табл. 5).

Укорочение связи Ru(2)—Ru(3) в комплексе **91** (2.732(1) Å) по сравнению с **92** (2.802(1) Å) не столь очевидно. При сравнении комплексов **88–90** и **93–99** из табл. 5 подобного изменения для связи Ru(2)—Ru(3) не наблюдается. Возможно, важную роль здесь играет способ перераспределения электронной плотности в кластере для установления электронного баланса на атомах металла. Так, в случае комплексов **88–90** основная роль принадлежит мостиковым лигандам, тогда как в комплексе **91** в отсутствие мостиковых взаимодействий (все карбонильные лиганды терминальные) роль прямого взаимодействия металл—металл существенно повышается. В связи с этим следует отметить интересный факт, что в подобных комплексах осмия (**100–103**, табл. 5), также не содержащих мостиковых лигандов, распределение длин связей в треугольнике из атомов металла близко к наблюдающемуся в комплексе **91**.

На примере комплексов **91** и **92** показана¹²³ обратимая диссоциация π -координированной алкенильной группы; при этом превращение одного типа трирутениевого кластера в другой сопровождается миграцией МЦП-фрагмента относительно плоскости Ru_3 -треугольника. Кроме того, переход сопровождается перераспределением длин связей Ru(1)—Ru(3) и Ru(2)—Ru(3), что свидетельствует о большой лабильности третьего металлоцентра, присоединенного к биядерному фрагменту феррольного типа. По-видимому, именно через этот атом металла в треугольных кластерах происходит перераспределение электронной плотности для установления зарядового баланса — аналогично тому, как это происходит в биядерных комплексах феррольного типа со скрещенной ориентацией карбонильных лигандов с участием «полумостиковой» карбонильной группы. Так, в работе¹²⁵ при описании строения комплекса **96** авторы отмечают, что комплекс можно рассматривать как результат формального замещения «полумостиковой» карбонильной группы в соединении **29** (см. табл. 1) на изолябальную группу $Ru(CO)_3(PR_3)$. Сравнение комплексов **96** и **29** показывает полную аналогию в строении биядерного фрагмента с металлациклом.

Кроме треугольных комплексов железа, рутения и осмия, содержащих МЦП-фрагмент с «боковым» типом координации, существует ряд гетероядерных комплексов более сложного строения (часто это связано с присутствием дополнительных металлоцентров), в которых можно выделить аналогичное триметаллическое ядро с металлациклом. Основной способ получения комплексов — взаимодействие ацетиленных кластеров с алкинами или алкиновыми комплексами. В результате образуются три-, тетра- и полиядерные смешанные комплексы, содержащие МЦП-фрагмент (WO_3 ,^{138–140} WRe_2 ,¹¹⁵ Mo_2Re_2 (см. ¹⁴¹)). Строение металлацикла и его координация подобны описанным выше для комплексов **86–109**, поэтому мы не будем останавливаться на них более подробно.

Альтернативный способ координации МЦП-фрагмента на треугольных кластерах переходных металлов можно описать как $\mu_3-2\eta^1-2\eta^2$ -взаимодействие органического лиганда с металлоостовом. Симметричное связывание диенового звена с треугольником из атомов металлов мы называем «лицевым» типом координации, в отличие от обсуждавшегося выше «бокового». Предположение о возможности реализации такой координации было сделано при изучении продуктов взаимодействия карбонильных комплексов металлов подгруппы железа с избытком алкинов. Реакции приводят к кластерам состава $M_3(CO)_9(RC_2R)_2$, для которых рассматривались две структуры **A** и **B** соответственно с $\mu-2\eta^1-\eta^4$ - и $\mu_3-2\eta^1-2\eta^2$ -координированным органическим лигандом.^{142, 143}

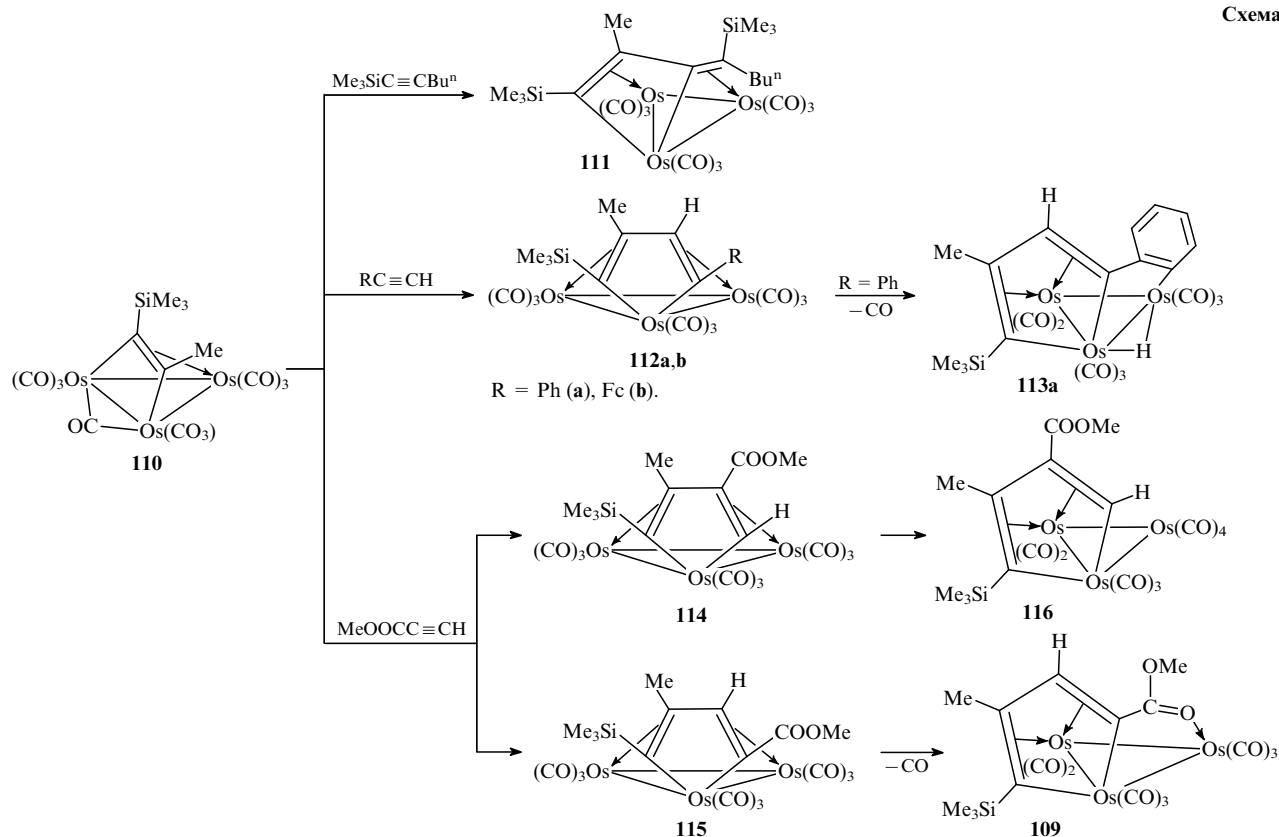


Рентгеноструктурное исследование одного из первых кластеров $Os_3(PhC_2Ph)_2(CO)_9$ показало, что он имеет строение **A**,¹²⁹ поэтому в дальнейшем всем родственным соединениям приписывалось аналогичное строение,^{144, 145} а убедительные свидетельства существования комплексов со структурой **B** до недавнего времени отсутствовали.

Первое экспериментальное подтверждение существования изомеров со структурой **B** получено при исследовании продуктов реакции алкинового кластера $Os_3(\mu-CO)(CO)_9 \cdot (\mu-2\eta^1-\eta^2-Me_3SiC_2Me)$ (**110**) с фенилацетиленом^{146, 147} и в дальнейшем с другими монозамещенными алкинами — ферроценилацетиленом¹⁴⁸ и метилпропиолатом.¹³⁷ Реакции включают сочетание алкин–алкин и приводят к триосмиевым кластерам с «лицевым» типом координации осма-циклопентадиенового фрагмента (комплексы **112a,b**, **114** и **115** на схеме 1). Следует отметить, что аналогичная реакция с силлазамещенным алкином $Me_3SiC\equiv CBut^n$ сопровождается ацетилен-винилиденовой перегруппировкой и приводит к кластеру с осма-циклобутадиеновым звеном $Os_3(CO)_9\{\mu_3-2\eta^1-2\eta^2-C(SiMe_3)=C(Me)C=C(SiMe_3)Bu^n\}$ (**111**).¹⁴⁹

Как показано на схеме 1, термолиз комплексов с «лицевым» типом координации МЦП-фрагмента приводит к образованию триядерных комплексов известного строения с «боковым» типом координации МЦП-фрагмента. Так, комплексы **112a,b** переходят в гидридные кластеры с *орто*-металлированным фенильным (**113a**)^{146, 147} или ферроценильным (**113b**)¹⁴⁸ звеном соответственно. Реакция алкинового кластера **110** с метилпропиолатом приводит к образованию двух изомерных комплексов **114** и **115** с «лицевым» типом координации МЦП-фрагмента, отличающихся способом сочетания несимметричных алкинов.¹³⁷ Дальнейший термолиз комплекса **115**, содержащего сложноэфирную группу в α -положе-

Схема 1



нии осмаициклопентадиенового кольца, приводит к комплексу **109**.¹³⁷

На основании данных ЯМР и ИК-спектроскопии было показано, что кластер **114**, не содержащий в α -положении металлацикла группировки, подверженной *орто*-металлированию, или функционального заместителя, способного координироваться с атомом металла, может претерпевать внутримолекулярную перегруппировку и является предшественником кластера **116**.¹⁵⁰ Эта ранее не наблюдавшаяся внутримолекулярная перегруппировка включает изменение координации диендиального лиганда $\mu_3\text{-}2\eta^1\text{-}2\eta^2 \rightarrow \mu\text{-}2\eta^1\text{-}\eta^4$ и межъядерную миграцию одной из групп CO. Показано,¹⁵⁰ что триметаллический кластер с «лицевым» типом координации МЦП-фрагмента, в котором углеводородный лиганд образует η^2 -связи с двумя атомами металла, термодинамически менее устойчив по сравнению с изомером, в котором лиганд образует диеновую η^4 -связь с одним атомом металла («боковой» тип координации МЦП-фрагмента).

Строение трех комплексов (**112a**,¹⁴⁷ **112b**¹⁴⁸ и **114**¹³⁷) с «лицевым» типом координации МЦП-фрагмента установлено методом РСА. Молекулярная структура одного из них (комплекс **112a**) показана на рис. 10, а некоторые наиболее характеристичные геометрические параметры для комплексов **112a,b**, **114** приведены в табл. 6.

При образовании комплексов **112a,b** сочетание монозамещенного алкина (соответственно фенил- или ферроценил-ацетилена) с уже координированным силлизамещенным алкином происходит таким образом, что атом водорода оказывается при β -атоме углерода МЦП-фрагмента. В комплексе **114** атом водорода оказывается при α -атоме углерода МЦП-фрагмента. В остальных комплексах **112a,b** и **114** близки по своему строению, а присутствие различных заместителей в МЦП-фрагментах не оказывает заметного влияния на геометрию координационного узла комплексов.

В рассматриваемых комплексах осмаициклопентадиеновое кольцо имеет существенно неплоское строение за счет

выхода эндоциклического атома осмия из плоскости бутadiенового фрагмента по направлению к двум другим атомам металла. Перегиб металлацикла по линии C(1)–C(4) составляет почти 30° (параметр τ в табл. 6) и заметно превышает значения, которые характерны для МЦП-фрагментов, координированных с одним атомом металла (в биядерных комплексах феррольного типа и в триядерных комплексах с «боковым» типом координации МЦП-фрагмента).

Длины связей C–C в бутadiеновом звене металлацикла в комплексах **112**, **114** в большей степени дифференцированы,

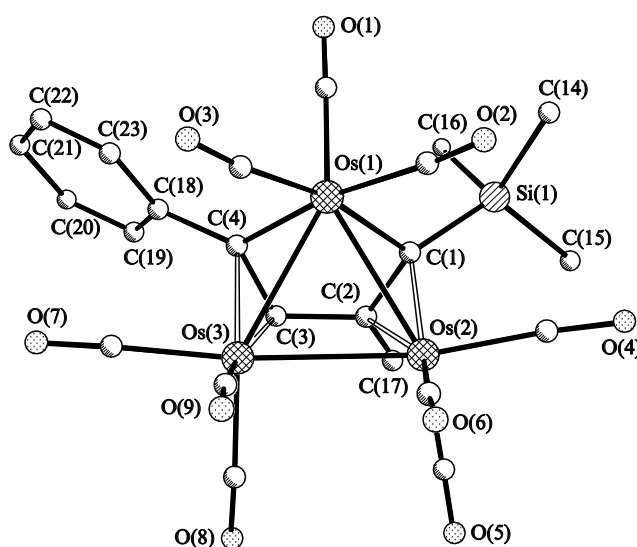


Рис. 10. Молекулярная структура треугольного кластера осмия $\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}2\eta^1\text{-}2\eta^2\text{-C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\}$ (**112a**) с «лицевым» типом координации МЦП-фрагмента.¹⁴⁷

Таблица 6. Некоторые геометрические параметры триядерных комплексов осмия с «лицевой» координацией МЦП-фрагмента (расстояния в Å, углы в град).^a

Соединение	Os(1)–Os(2), Os(1)–Os(3), Os(2)–Os(3)	Os(1)–C(1), Os(1)–C(4)	C(1)–C(2), C(2)–C(3), C(3)–C(4)	ω^b	τ^c	θ^d	Os(2)–C(1), Os(2)–C(2)	Os(3)–C(4), Os(3)–C(3)
112a	2.811(1) 2.811(1) 2.825(1)	2.19(2) 2.12(1)	1.44(2) 1.46(2) 1.48(2)	4.3	28.8	32.9	2.18(1) 2.42(2)	2.22(1) 2.25(1)
112b (см. ^e)	2.819(1) 2.818(1) 2.804(1)	2.19(1) 2.15(1)	1.39(2) 1.49(2) 1.41(2)	5.1	27.5	34.0	2.17(1) 2.43(1)	2.25(1) 2.26(1)
	2.831(1) 2.825(1) 2.815(1)	2.18(1) 2.15(1)	1.41(2) 1.47(2) 1.41(2)	4.3	26.0	35.1	2.17(1) 2.48(1)	2.25(1) 2.27(1)
114	2.8248(7) 2.8254(7) 2.7932(7)	2.174(7) 2.099(8)	1.42(1) 1.49(1) 1.42(1)	3.2	23.8	36.4	2.167(9) 2.441(9)	2.178(8) 2.277(9)

^a Нумерацию атомов см. на рис. 10. ^b Торсионный угол C(1)–C(2)–C(3)–C(4). ^c Угол перегиба метallocикла по линии C(1)⋯C(4) (двугранный угол между плоскостями C(1)C(2)C(3)C(4) и C(1)Os(1)C(4)). ^d Двугранный угол между плоскостями C(1)C(2)C(3)C(4) и Os(1)Os(2)Os(3). ^e Две независимые молекулы.

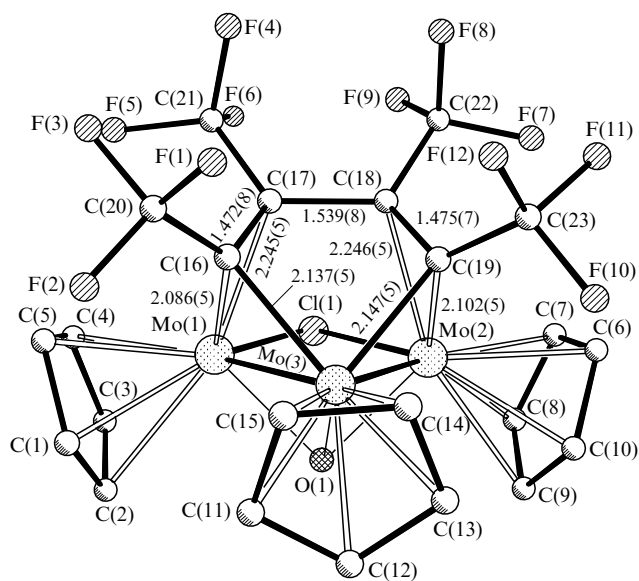
чем в комплексах с η^5 -координацией метallocикла. И хотя различия в длинах связей незначительно превышают погрешности их определения, тенденция к удлинению связи C(2)–C(3) по сравнению с олефиновыми связями C(1)–C(2) и C(3)–C(4) проявляется во всех случаях (средние значения составляют 1.48, 1.41 и 1.42 Å соответственно). Вместе с тем значения длин эндоциклических σ -связей с участием атома Os(1) попадают в интервал значений для аналогичных связей в комплексах с η^5 -координированным осмациклопентадиенильным фрагментом (2.01–2.25 Å, биядерные комплексы **35** и **36** из табл. 1 и триядерные комплексы **100**–**109** из табл. 5). Следует отметить, однако, что связи Os(1)–C(1) и Os(1)–C(4) в комплексах **112**, **114** неэквивалентны: во всех случаях расстояние до атома C(1), несущего триметилсилильный заместитель, оказывается несколько больше, чем длина связи Os(1)–C(4) (средние значения 2.18 и 2.13 Å соответственно). Причины такой неэквивалентности не вполне ясны. Можно предположить, что удлинение расстояния Os(1)–C(1) способствует снятию неблагоприятных контактов между триметилсилильной группой и карбонилами при атоме Os(1). В то же время не исключено, что некоторые геометрические искажения связаны с положительным индуктивным эффектом триметилсилильной группы. Возможно, этим обусловлена еще одна особенность строения указанных комплексов, а именно асимметрия π -координации атомов Os(2) и Os(3) с соответствующими олефиновыми связями метallocикла. Так, один из атомов осмия (атом Os(3)) находится фактически на одинаковых расстояниях от атомов углерода олефиновой связи C(3)–C(4) (средние значения для связей Os(3)–C(3) и Os(3)–C(4) составляют 2.27 и 2.23 Å). Другой атом осмия (атом Os(2)) образует неодинаковые связи с атомами углерода олефиновой связи C(1)–C(2) (средние значения для связей Os(2)–C(1) и Os(2)–C(2) составляют 2.17 и 2.44 Å).

В отличие от триядерных комплексов с «боковым» типом координации МЦП-фрагмента, в комплексах **112**, **114** осмациклопентадиеновое кольцо расположено над плоскостью треугольного металлоостова («лицевой» тип координации МЦП-фрагмента). Двугранный угол между плоскостью, проходящей через четыре атома углерода бутadiенового звена метallocикла, и плоскостью треугольника из атомов осмия (параметр θ в табл. 6) составляет в среднем 34.5°.

Еще одно отличие триядерных комплексов с «боковым» и «лицевым» типами координации МЦП-фрагмента проявляется в выравнивании в последних длин связей металл–металл. Все длины связей Os–Os в комплексах **112**, **114** лежат в узком интервале значений 2.793–2.834 Å.

Кроме описанных соединений **112**, **114** существует единственный пример структурно охарактеризованного соединения, относящегося к триметаллическим кластерам с «лицевым» типом координации МЦП-фрагмента, — триядерный циклопентадиенильный комплекс молибдена **117**,¹⁵¹ строение которого представлено на рис. 11.

Металлоостов в комплексе **117** имеет V-образную форму; связь между атомами Mo(1) и Mo(2) отсутствует, хотя они стянуты мостиковым атомом хлора, а все атомы Mo объединены μ_3 -мостиковым атомом кислорода. Рассмат-

**Рис. 11.** Строение комплекса $\text{Mo}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-O})(\text{C}_5\text{H}_5)_3\{\text{C}_4(\text{CF}_3)_4\}$ (**117**).¹⁵¹

Длины связей Mo(1)–Mo(3) и Mo(2)–Mo(3) равны 2.5723(7) и 2.5790(7) Å соответственно, расстояние Mo(1)⋯Mo(2) — 2.8930(7) Å.

ривая $\mu_3\text{-O-}$, $\mu\text{-Cl-}$ и $\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ -группы как четырех-, трех- и шестиелектронные лиганды соответственно, авторы работы¹⁵¹ получили для комплекса **117** в целом 46 валентных электронов, что подразумевает наличие четырех связей металл–металл (в этом случае выполняется 18-электронная конфигурация для атомов молибдена). На основании этого анализа и проведенного теоретического расчета авторы сочли связи Mo(1)–Mo(3) и Mo(2)–Mo(3) в комплексе **117** двойными и постулировали отсутствие прямого связывания атома Mo(1) с Mo(2) . Строение МЦП-фрагмента в комплексе **117** аналогично описанному для комплексов **112**, **114** и существенно отличается от наблюдавшегося для комплексов с η^5 -координацией металацикла. Так, расстояния углерод–углерод в металацикле заметно дифференцированы («короткая–длинная–короткая»), а сам металацикл имеет значительный перегиб (38.9°) по линии C(16)–C(19) .

VI. Заключение

Завершая описание комплексов, содержащих МЦП-фрагмент, следует еще раз подчеркнуть многообразие типов координации этого металацикла с атомами переходных металлов. Наиболее часто встречающийся способ координации описывается как симметричное η^5 -связывание с дополнительным металлоцентром (бидерные комплексы феррольного типа и триметаллические кластеры с «боковым» типом координации МЦП-фрагмента). В этих случаях МЦП-фрагмент имеет близкое к плоскому строение, а выравнивание длин связей углерод–углерод в диеновом звене свидетельствует о сильном сопряжении в углеродной цепи. Степень отклонения металацикла от планарного строения может служить критерием вовлечения эндоциклического атома металла во взаимодействие с π -системой диенового звена и в случае бидерных комплексов отвечает двум различным способам связывания МЦП-фрагмента с дополнительным металлоцентром ($\eta^1\text{-}\eta^4$ - или η^5 -координация). Симметричная η^5 -координация МЦП-фрагмента, но с двумя дополнительными металлоцентрами наблюдается и в триметаллических кластерах со структурой пентагональной бипирамиды. Присутствие дополнительных металлоцентров может существенно повлиять на координационные свойства МЦП-фрагмента, как это было показано для триметаллических комплексов с металаинденовой системой или кластеров с «лицевой» координацией металацикла. В последнем случае МЦП-фрагмент координирован с двумя дополнительными металлоцентрами по η^3 -типу, что исключает образование единой π -системы, а строение МЦП-фрагмента характеризуется существенным отклонением от плоской геометрии и локализацией связей углерод–углерод в диеновом звене. Отметим, однако, что комплексы такого типа встречаются гораздо реже, чем комплексы с η^5 -координацией МЦП-фрагмента.

Полиядерные комплексы с МЦП-фрагментом чаще всего образуются в реакциях производных металлов с нециклическими органическими молекулами, т.е. образование лигандного металацикла происходит одновременно с образованием самого комплекса. Аналогия между МЦП-фрагментом и циклопентадиенильным лигандом неоднократно привлекалась различными авторами для обсуждения строения конкретных соединений, иными словами, при анализе уже образовавшегося МЦП-комплекса, так сказать, «пост-фактум». Однако примеры использования моноядерных комплексов с МЦП-фрагментом как лигандов в реакциях с другими комплексами переходных металлов крайне немногочисленны (см., например,¹⁵²).

С другой стороны, увеличение в последнее время числа публикаций, посвященных изучению металациклических фрагментов как потенциальных представителей нового

класса π -лигандов, свидетельствует о растущем интересе к этой проблеме. Многие аспекты таких исследований отражены в обзорных статьях, посвященных ароматичности металациклов¹⁵³ и изучению строения и химических свойств шестичленных металабензолов.¹⁵⁴

Несомненно, использование металациклических фрагментов, в том числе металациклопентадиенов, как «неклассических» лигандов представляет одно из перспективных направлений развития современной химии π -комплексов переходных металлов.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 02-07-90322 и 04-03-32371) и программы Президента РФ по поддержке научных школ (проекты НШ-1060.2003.03 и МК-60.2003.03).

Литература

1. S.D.Chappell, D.J.Cole-Hamilton. *Polyhedron*, **1**, 739 (1982)
2. E.Lindner. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **39**, 237 (1986)
3. E.Müller. *Synthesis*, 761 (1974)
4. В.В.Дунина, О.А.Залевская, В.М.Потапов. *Успехи химии*, **57**, 434 (1988)
5. D.B.Grotjahn. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Vol. 12. (Eds E.W.Abel, F.G.A.Stone, G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1995. P. 741
6. R.Giordano, E.Sappa, D.Cauzzi, G.Predieri, A.Tiripicchio. *J. Organomet. Chem.*, **511**, 263 (1996)
7. T.Shimura, A.Ohkubo, K.Aramaki, H.Uekusa, T.Fujita, S.Ohba, H.Nishihara. *Inorg. Chim. Acta*, **230**, 215 (1995)
8. R.J.Baxter, G.R.Knox, P.L.Pauson, M.D.Spicer. *Organometallics*, **18**, 197 (1999)
9. R.J.Baxter, G.R.Knox, J.H.Moir, P.L.Pauson, M.D.Spicer. *Organometallics*, **18**, 206 (1999)
10. R.J.Baxter, G.R.Knox, P.L.Pauson, M.D.Spicer. *Organometallics*, **18**, 215 (1999)
11. A.N.Nesmeyanov, M.I.Rybinskaya, L.V.Rybin, V.S.Kaganovich. *J. Organomet. Chem.*, **47**, 1 (1973)
12. E.Sappa. *J. Cluster Sci.*, **5**, 211 (1994)
13. E.Sappa. *J. Organomet. Chem.*, **573**, 139 (1999)
14. А.А.Коридзе. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1 (2000)
15. *Cambridge Structural Database*. Version April 2003
16. G.Dettlaf, U.Krueke, N.Kuhn, M.Mirbach. In *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Fe, Organoiron Compounds. Part C3*. Springer-Verlag, Berlin, 1980. P. 24
17. W.P.Fehlhammer, H.Stolzenberg. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 4. (Eds G.Wilkinson, F.G.A.Stone, E.W.Abel). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 548
18. D.L.Thorn, R.Hoffmann. *Nouv. J. Chim.*, **3**, 39 (1979)
19. A.A.Hock, O.S.Mills. *Acta Crystallogr.*, **14**, 139 (1961)
20. G.Dettlaf, E.Weiss. *J. Organomet. Chem.*, **108**, 213 (1976)
21. J.-C.Daran, Y.Jeannin. *Organometallics*, **3**, 1158 (1984)
22. E.Cabrera, J.-C.Daran, Y.Jeannin. *Organometallics*, **7**, 2010 (1988)
23. S.Jeannin, Y.Jeannin, F.Robert, C.Rosenberger. *J. Organomet. Chem.*, **480**, 111 (1994)
24. H.G.Raubenheimer, G.J.Kruger, L.Linford. *Inorg. Chim. Acta*, **150**, 173 (1988)
25. R.Calderon, H.Vahrenkamp. *J. Organomet. Chem.*, **555**, 113 (1998)
26. J.-C.Daran, E.Gilbert, M.Gouygou, S.Halut, B.Heim, Y.Jeannin. *J. Cluster Sci.*, **5**, 373 (1994)
27. D.Seyferth, C.M.Archer, J.C.Dewan. *Organometallics*, **10**, 3759 (1991)
28. G.Dettlaf, U.Behrens, T.Eicher, E.Weiss. *J. Organomet. Chem.*, **152**, 203 (1978)
29. H.B.Chin, R.Bau. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5068 (1973)
30. A.S.Dreiding, J.H.Bieri, R.Prew, A.Linden, E.Gesing. *Cambridge Structural Database*. Private Communication, Refcode HACKUR (1993)
31. Y.Degreve, J.Meunier-Piret, M.van Meerssche, P.Piret. *Acta Crystallogr.*, **23**, 119 (1967)

32. G.H.Young, R.R.Willis, A.Wojcicki, M.Calligaris, P.Faleschini. *Organometallics*, **11**, 154 (1992)
33. A.Marzotto, M.B.Cingi, A.Ciccarese, D.A.Clemente. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 96 (1991)
34. P.E.Riley, R.E.Davis. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31**, 2928 (1975)
35. M.J.Bennett, W.A.G.Graham, R.A.Smith, R.P.Stewart. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1684 (1973)
36. K.Singh, W.R.McWhinnie, H.L.Chen, M.Sun, T.A.Hamor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1545 (1996)
37. T.E.Snead, C.A.Mirkin, K.-L.Lu, S.T.Nguyen, W.-C.Feng, H.L.Beckman, G.L.Geoffroy, A.L.Rheingold, B.S.Haggerty. *Organometallics*, **11**, 2613 (1992)
38. S.Aime, L.Milone, E.Sappa, A.Tiripicchio, A.M.Manotti Lanfredi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1664 (1979)
39. J.A.D.Jeffreys, C.M.Willis. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2169 (1972)
40. I.Noda, H.Yasuda, A.Nakamura. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 447 (1983)
41. W.-Y.Yeh, S.C.N.Hsu, S.-M.Peng, G.-H.Lee. *Organometallics*, **17**, 2477 (1998)
42. R.D.Adams, W.Fu, B.Qu. *J. Cluster Sci.*, **11**, 55 (2000)
43. S.P.Tunik, E.V.Grachova, V.R.Denisov, G.L.Starova, A.B.Nikol'skii, F.M.Dolgushin, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **536–537**, 339 (1997)
44. M.I.Bruce, J.G.Matison, B.W.Skelton, A.H.White. *J. Organomet. Chem.*, **251**, 249 (1983)
45. M.I.Bruce, N.N.Zaitseva, B.W.Skelton, A.H.White. *Inorg. Chim. Acta*, **250**, 129 (1996)
46. A.Astier, J.-C.Daran, Y.Jeannin, C.Rigault. *J. Organomet. Chem.*, **241**, 53 (1983)
47. A.A.Koridze, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **441**, 277 (1992)
48. R.P.Dodge, O.S.Mills, V.Schomaker. *Proc. Chem. Soc., London*, 380 (1963)
49. P.J.Harris, J.A.K.Howard, S.A.R.Knox, R.P.Phillips, F.G.A.Stone, P.Woodward. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 377 (1976)
50. F.A.Cotton, J.M.Troup. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1233 (1974)
51. F.A.Cotton. *Prog. Inorg. Chem.*, **21**, 1 (1976)
52. D.L.Thorn, R.Hoffmann. *Inorg. Chem.*, **17**, 126 (1978)
53. S.Aime, L.Milone, E.Sappa. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 838 (1976)
54. L.J.Todd, J.P.Hickey, J.R.Wilkinson, J.C.Huffman, K.Folting. *J. Organomet. Chem.*, **112**, 167 (1976)
55. B.V.Lokshin, M.G.Ezernitskaya, V.I.Zdanovich, A.A.Koridze. *J. Organomet. Chem.*, **580**, 36 (1999)
56. M.Casarin, D.Ajò, A.Vittadini, D.E.Ellis, G.Granozzi, R.Bertoncello, D.Osella. *Inorg. Chem.*, **26**, 2041 (1987)
57. R.Case, E.R.H.Jones, N.V.Schwartz, M.C.Whiting. *Proc. Chem. Soc., London*, 256 (1962)
58. M.Tasi, A.K.Powell, H.Vahrenkamp. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 318 (1989)
59. M.Tasi, A.K.Powell, H.Vahrenkamp. *Chem. Ber.*, **124**, 1549 (1991)
60. B.F.G.Johnson, R.Khattar, J.Lewis, P.R.Raithby. *J. Organomet. Chem.*, **335**, C17 (1987)
61. I.D.Scott, D.O.Smith, M.J.Went, L.J.Farrugia. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1375 (1989)
62. M.J.Chetcuti, L.A.DeLiberato, P.E.Fanwick, B.E.Grant. *Inorg. Chem.*, **29**, 1295 (1990)
63. H.Bantel, A.K.Powell, H.Vahrenkamp. *Chem. Ber.*, **123**, 1607 (1990)
64. S.Pasynkewicz, A.Pietrzykowski, B.Kryza-Niemiec, J.Zachara. *J. Organomet. Chem.*, **566**, 217 (1998)
65. M.I.Bruce, S.M.Pyke, N.N.Zaitseva, B.W.Skelton, A.H.White. *Helv. Chim. Acta*, **84**, 3197 (2001)
66. T.Sielisch, U.Behrens. *J. Organomet. Chem.*, **327**, 85 (1987)
67. W.Ziegler, U.Behrens. *J. Organomet. Chem.*, **427**, 379 (1992)
68. В.И.Зданович, В.Ю.Лагунова, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский, М.Г.Езерницкая, П.В.Петровский, А.А.Коридзе. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1836 (1998)
69. E.Weiss, W.Hübel, R.Merényi. *Chem. Ber.*, **95**, 1155 (1962)
70. S.B.Colbran, B.H.Robinson, J.Simpson. *Organometallics*, **4**, 1594 (1985)
71. E.F.Epstein, L.F.Dahl. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 502 (1970)
72. M.King, E.M.Holt, P.Radnia, J.S.McKennis. *Organometallics*, **1**, 1718 (1982)
73. J.Holton, M.F.Lappert, R.Pearce, P.I.W.Yarrow. *Chem. Rev.*, **83**, 135 (1983)
74. H.Omori, H.Suzuki, Y.Moro-oka. *Organometallics*, **8**, 1576 (1989)
75. L.A.Brady, A.F.Dyke, S.E.Garner, S.A.R.Knox, A.Irving, S.M.Nicholls, A.G.Orpen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 487 (1993)
76. H.Suzuki, H.Omori, D.H.Lee, Y.Yoshida, M.Fukushima, M.Tanaka, Y.Moro-oka. *Organometallics*, **13**, 1129 (1994)
77. B.K.Campion, R.H.Heyn, T.D.Tilley. *Organometallics*, **9**, 1106 (1990)
78. M.Nishio, H.Matsuzaka, Y.Mizobe, T.Tanase, M.Hidai. *Organometallics*, **13**, 4214 (1994)
79. K.Sunkel. *J. Organomet. Chem.*, **391**, 247 (1990)
80. C.Perthuisot, B.L.Edelbach, D.L.Zubris, W.D.Jones. *Organometallics*, **16**, 2016 (1997)
81. H.Wadepohl, T.Borchert, K.Buchner, M.Herrmann, F.-J.Paffen, H.Pritzkow. *Organometallics*, **14**, 3817 (1995)
82. J.Muller, T.Akhnoukh, J.Pickardt, M.Siewing, B.Westphal. *J. Organomet. Chem.*, **459**, 325 (1993)
83. Y.Kishimoto, P.Eckerle, T.Miyatake, M.Kainosho, A.Ono, T.Ikariya, R.Noyori. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 12035 (1999)
84. C.W.Baimbridge, R.S.Dickson, G.D.Fallon, I.Grayson, R.J.Nesbit, J.Weigold. *Aust. J. Chem.*, **39**, 1187 (1986)
85. H.Wadepohl, A.Metz, H.Pritzkow. *Chem. Eur. J.*, **8**, 1591 (2002)
86. T.Sielisch, U.Behrens. *J. Organomet. Chem.*, **322**, 203 (1987)
87. W.D.McGhee, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4246 (1988)
88. A.A.Koridze, V.I.Zdanovich, A.S.Batsanov, Yu.T.Struchkov. *Mendeleev Commun.*, 126 (1991)
89. T.Shima, H.Suzuki. *Organometallics*, **19**, 2420 (2000)
90. F.H.Herbststein, M.G.Reisner. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33**, 3304 (1977)
91. M.Iyoda, T.Yada, S.Tashiro, H.Maeda, M.Yoshida, Y.Kuwatani. *Chem. Lett.*, 39 (1997)
92. A.J.Arce, Y.De Sanctis, A.Karam, A.J.Deeming. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1381 (1994)
93. A.J.Blake, P.J.Dyson, P.E.Gaede, B.F.G.Johnson. *Inorg. Chim. Acta*, **241**, 11 (1996)
94. P.E.Gaede, B.F.G.Johnson, M.McPartlin, M.-A.Pearsall. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4621 (1996)
95. B.F.G.Johnson, J.M.Matters, P.E.Gaede, S.L.Ingham, N.Choi, M.McPartlin, M.-A.Pearsall. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3251 (1997)
96. R.P.Dodge, V.Schomaker. *J. Organomet. Chem.*, **3**, 274 (1965)
97. E.Cabrera, J.-C.Daran, Y.Jeannin, O.Kristiansson. *J. Organomet. Chem.*, **310**, 367 (1986)
98. D.Lentz, H.Michael-Schulz, M.Reuter. *Organometallics*, **11**, 2916 (1992)
99. D.Nuel, F.Dahan, R.Mathieu. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1658 (1985)
100. B.Heim, J.C.Daran, Y.Jeannin, B.Eber, G.Huttner, W.Imhof. *J. Organomet. Chem.*, **441**, 81 (1992)
101. G.Gervasio, R.Giordano, E.Sappa, M.Costa, G.Predieri, A.Tiripicchio. *J. Cluster Sci.*, **4**, 33 (1993)
102. M.V.Capparelli, Y.DeSanctis, A.J.Arce. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 1819 (1995)
103. K.Onitsuka, K.Miyaji, T.Adachi, T.Yoshida, K.Sonogashira. *Chem. Lett.*, 2279 (1994)
104. E.Sappa, A.M.Manotti Lanfredi, A.Tiripicchio. *Inorg. Chim. Acta*, **42**, 255 (1980)
105. V.Ferrand, A.Neels, H.Stoeckli-Evans, G.Suss-Fink. *Inorg. Chem. Commun.*, **2**, 561 (1999)
106. J.E.Davies, B.F.G.Johnson, C.M.Martin, R.H.H.Pearson, P.J.Dyson. *J. Organomet. Chem.*, **550**, 431 (1998)
107. M.I.Bruce, R.J.Surynt, B.W.Skelton, A.H.White. *Aust. J. Chem.*, **50**, 701 (1997)
108. K.Wade. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1 (1976)
109. W.Hübel, E.H.Braye. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 204 (1959)

110. J.F.Blount, L.F.Dahl, C.Hoogzand, W.Hübel. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 292 (1966)
111. D.Osella, G.Arman, M.Botta, R.Gobetto, F.Laschi, P.Zanello. *Organometallics*, **8**, 620 (1989)
112. M.Casarin, D.Ajo, G.Granozzi, E.Tondello. *Inorg. Chem.*, **24**, 1241 (1985)
113. D.Osella, G.Arman, R.Gobetto, F.Laschi, P.Zanello, S.Ayrton, V.Goodfellow, C.F.Housecroft, S.M.Owen. *Organometallics*, **8**, 2689 (1989)
114. A.D.Shaposhnikova, G.L.Kamalov, R.A.Stadnichenko, A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, S.E.Nefedov, Yu.T.Struchkov, A.I.Yanovsky. *J. Organomet. Chem.*, **405**, 111 (1991)
115. J.-J.Peng, K.-M.Horng, P.-S.Cheng, Y.Chi, S.-M.Peng, G.-H.Lee. *Organometallics*, **13**, 2365 (1994)
116. M.I.Bruce, N.N.Zaitseva, B.W.Skelton, A.H.White. *J. Organomet. Chem.*, **536**, 93 (1997)
117. A.Inagaki, T.Takemori, M.Tanaka, H.Suzuki. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 404 (2000)
118. K.J.Adams, J.J.Barker, S.A.R.Knox, A.G.Orpen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 975 (1996)
119. E.Cabrera, J.-C.Daran, Y.Jeannin. *Organometallics*, **8**, 1811 (1989)
120. M.I.Bruce, J.R.Hinchliffe, P.A.Humphrey, R.J.Surynt, B.W.Skelton, A.H.White. *J. Organomet. Chem.*, **552**, 109 (1998)
121. M.I.Bruce, P.A.Humphrey, E.Horn, E.R.T.Tiekink, B.W.Skelton, A.H.White. *J. Organomet. Chem.*, **429**, 207 (1992)
122. S.E.Kabir, E.Rosenberg, L.Milone, R.Gobetto, D.Osella, M.Ravera, T.McPhillips, M.W.D.Carlot, S.Hajela, E.Wolf, K.Hardcastle. *Organometallics*, **16**, 2674 (1997)
123. A.A.Коридзе, В.И.Зданович, В.Ю.Лагунова, М.Г.Езерницкая, П.В.Петровский, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1017 (1998)
124. A.A.Коридзе, В.И.Зданович, Н.В.Андриевская, Ю.Сиромасова, П.В.Петровский, М.Г.Езерницкая, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1261 (1996)
125. M.I.Bruce, P.A.Humphrey, H.Miyamae, B.W.Skelton, A.H.White. *J. Organomet. Chem.*, **429**, 187 (1992)
126. C.S.-W.Lau, W.-T.Wong. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 607 (1999)
127. C.S.-W.Lau, W.-T.Wong. *J. Organomet. Chem.*, **588**, 113 (1999)
128. D.Osella, R.Gobetto, L.Milone, P.Zanello, S.Mangani. *Organometallics*, **9**, 2167 (1990)
129. G.Ferraris, G.Gervasio. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1813 (1974)
130. W.-Y.Yeh, M.-A.Hsu, S.-M.Peng, G.-H.Lee. *Organometallics*, **18**, 880 (1999)
131. A.J.Poe, D.H.Farrar, R.Ramachandran, C.Moreno. *Inorg. Chim. Acta*, **274**, 82 (1998)
132. G.Ferraris, G.Gervasio. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1933 (1973)
133. R.D.Adams, G.Chen, X.Qu, W.Wu. *Organometallics*, **12**, 3426 (1993)
134. R.D.Adams, X.Qu, W.Wu. *Organometallics*, **14**, 1377 (1995)
135. G.Ferraris, G.Gervasio. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1057 (1972)
136. W.-Y.Yeh, J.R.Shapley, J.W.Ziller, M.R.Churchill. *Organometallics*, **6**, 1 (1987)
137. А.М.Шелюмов, А.А.Коридзе, М.Г.Езерницкая, П.В.Петровский, О.Л.Ток, З.А.Старикова, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1789 (1999)
138. Y.Chi, C.-H.Wu, S.-M.Peng, G.-H.Lee. *Organometallics*, **9**, 2305 (1990)
139. Y.Chi, H.-Y.Hsu, S.-M.Peng, G.-H.Lee. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1023 (1991)
140. Y.Chi, R.-C.Lin, C.-C.Chen, S.-M.Peng, G.-H.Lee. *J. Organomet. Chem.*, **439**, 347 (1992)
141. A.D.Shaposhnikova, G.L.Kamalov, R.A.Stadnichenko, A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, Yu.T.Struchkov, A.I.Yanovsky, P.V.Petrovskii. *J. Organomet. Chem.*, **378**, 67 (1989)
142. O.Gambino, G.A.Vaglio, R.P.Ferrari, G.Cetini. *J. Organomet. Chem.*, **30**, 381 (1971)
143. R.Giordano, E.Sappa. *J. Organomet. Chem.*, **448**, 157 (1993)
144. A.J.Deeming, S.Hasso, M.Underhill. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1614 (1975)
145. M.Tachikawa, J.R.Shapley, C.G.Pierpont. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7172 (1975)
146. А.А.Коридзе, Н.М.Астахова, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, П.В.Петровский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 766 (1994)
147. А.А.Коридзе, Н.М.Астахова, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, П.В.Петровский. *Organometallics*, **14**, 2167 (1995)
148. А.А.Коридзе, А.М.Шелюмов, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, П.В.Петровский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 741 (1996)
149. А.А.Коридзе, А.М.Шелюмов, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский, П.В.Петровский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1024 (1998)
150. А.А.Коридзе, А.М.Шелюмов, П.В.Петровский, О.Л.Ток. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1026 (1999)
151. J.L.Davidson, K.Davidson, W.E.Lindsell, N.W.Murrall, A.J.Welch. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1677 (1986)
152. J.Chen, V.G.Young, R.J.Angelici. *Organometallics*, **15**, 1414 (1996)
153. H.Masui. *Coord. Chem. Rev.*, **219–221**, 957 (2001)
154. J.R.Bleeke. *Chem. Rev.*, **101**, 1205 (2001)

METALLACYCLOPENTADIENES: STRUCTURAL FEATURES AND COORDINATION IN TRANSITION METAL COMPLEXES

F.M.Dolgushin, A.I.Yanovsky, M.Yu.Antipin

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

The results of structural studies of polynuclear transition metal complexes containing a metallacyclopentadiene moiety are surveyed. The structural regularities for such complexes are analysed as functions of the nature of substituents in the organic part of the metallacycles and the ligand environment and the nature of the transition metal atom. The main structural parameters corresponding to different coordination modes of the metallacyclopentadiene fragment to one or two additional metal centers are revealed.

Bibliography — 154 references.

Received 29th December 2003