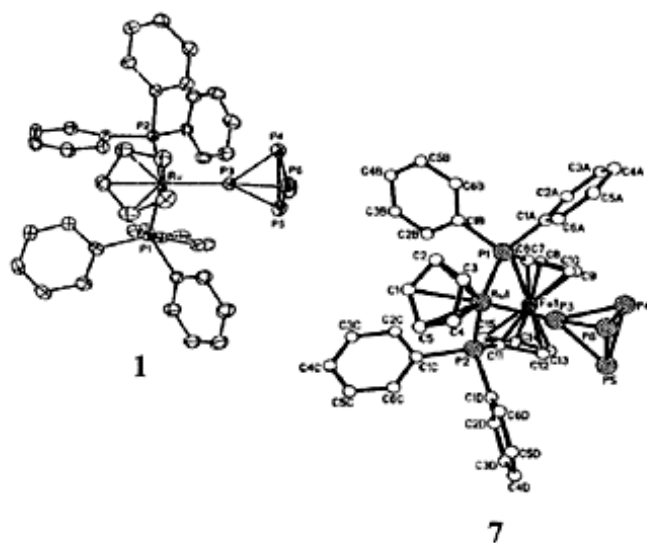


константы химического взаимодействия имеют значения, близкие к значениям известных полусэндвичевых комплексов рутения(II) [2в, 16, 17]. Септет при -143,1 м.д. соответствует фосфорному атому внешнесферного аниона PF_6^- ($^1J(\text{PF})$ 714 Гц).

В спектрах ПМР растворов комплексов 1-8 в дейтерированных растворителях (ацетон, хлороформ) присутствуют два сигнала циклопентадиенильного или пентаметилциклопентадиенильного и соответствующего фосфинового лигандов. Синглеты при 5,0, 3,18, 4,8 и 4,78 м. д. следует отнести к пяти протонам незамещенного циклопентадиенильного кольца комплексов 1, 2, 5, 7, а синглеты при 1,26, 1,65, 1,65 и 1,27 м. д. отвечают 15 метильным протонам метильных заместителей циклопентадиенильного кольца комплексов 3, 4, 6, 8 соответственно. В области более слабого поля наблюдается широкий мультиплет при 7,1-7,8 м. д., который отвечает протонам фенольных групп фосфиновых моно- и бидентатных лигандов.

Для доказательства структуры выделенных комплексов 1 и 7 был проведен рентгеноструктурный анализ. Кристаллы 1 и 7 (оранжевого цвета) построены из катионов $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\eta^1\text{-P}_4)(\text{L})_2]^+$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (1), dppf (7)) и внешнесферного аниона PF_6^- . Геометрия комплексных катионов соединений 1 и 7 показана на рисунке.

Кристаллы 1 и 7 получены методом «медленной диффузии» из смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан}$. Они принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 11,611(5)$, $b = 14,619(4)$, $c = 24,489(5)$ Å,



Геометрия комплексных катионов $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-P}_4)]^+$ (1) и $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppf})(\eta^1\text{-P}_4)]^+$ (7)

$\beta = 94,95(3)$, $V = 4141(2)$ Å³, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$ (для комплекса 1) и $a = 9,6914(5)$, $b = 16,9303(10)$, $c = 27,9275(15)$ Å, $\beta = 95,8930(10)$, $V = 4558,1(4)$ Å³, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/n$ (для комплекса 7) соответственно. Симметрия кристаллических структур 1 и 7 совпадает, параметры их ячеек близки. Однако замена монодентатного PPh_3 лиганда на более объемный бидентатный dppf приводит к увеличению объема элементарной ячейки на 417 Å³ для комплекса 1 по сравнению с комплексом 7. Расположение и упаковка структурных элементов в 1 и 7 практически совпадают, ввиду чего эти соединения можно считать квазизоструктурными. Однако в деталях строения комплексных катионов 1 и 7 наблюдаются некоторые различия. В комплексах 1 и 7 расстояния Ru-фосфин длиннее, чем расстояния Ru- P_{P_4} . Это свидетельствует о том, что P-атом координированной молекулы белого фосфора как σ -донор лучше, чем фосфорные атомы фосфинов PPh_3 и dppf . В структурах 1 и 7 расстояния Ru- P_{P_4} близки между собой (2,269(2) Å для 1 и 2,273(2) Å для 7) и заметно длиннее расстояния Fe- P_{P_4} в ранее исследованном комплексе железа (2,1621(7) Å) [2в]. Расстояния между несвязанными атомами фосфора η^1 -координированной молекулы P_4 для комплексов 1 и 7 длиннее расстояний между атомом фосфора, связанным с атомом рутения, и тремя несвязанными P-атомами тетрафосфорного лиганда. В соединениях 1 и 7 P_4 тетраэдр растянут вдоль связи и сжат внутри фрагмента цикло-P_3 . Соответствующие валентные углы P(1)-Ru(1)-P(3) и P(2)-Ru(1)-P(3) в комплексах 1 и 7 довольно близки по величинам. В комплексе 1 угол P(1)-Ru(1)-P(2) больше соответствующего угла в комплексе 7 на 5°, что указывает на различное пространственное расположение фенольных колец лигандов PPh_3 и dppf . Основное принципиальное различие между структурами 1 и 7 заключается в изменении дентатности фосфорильного лиганда, что приводит к различному пространственному расположению бензольных колец и небольшому изменению валентных углов.

На основе полученных физико-химических исследований наблюдается деформация P-P-связей в молекуле P_4 , приводящая к превращению правильной тетраэдрической структуры молекулы