

国外化学经典教材系列（影印版）

7

有机金属化学

加里 O. 斯佩萨德，加里 L. 米斯勒

原著第2版，国际版



科学出版社

国外化学经典教材系列(影印版) 7

有机金属化学

(原著第2版, 国际版)

加里 O. 斯佩萨德

加里 L. 米斯勒



科学出版社

北京

图字: 01-2012-2027

Copyright © 2010 by Oxford University Press, Inc.

THIS BOOK IS BASED ON [Organometallic Chemistry]. This SPECIAL CHINESE VERSION is published by arrangement with Oxford University Press for sale/distribution in The Mainland (part) of the Peoples Republic of China (excluding the territories of Hong Kong SAR, Macau SAR and Taiwan Province) only and not for export therefrom.

本书基于[有机金属化学]。该特别中国版系与牛津大学出版社协定出版,仅限在中华人民共和国大陆地区(不包括香港特别行政区、澳门特别行政区和台湾省)销售发行,不得出口。

图书在版编目(CIP)数据

有机金属化学=Organometallic Chemistry: 原著第2版, 国际版: 英文/(美)斯佩萨德(Spessard, G. O.)等编著. —影印本. —北京: 科学出版社, 2012
国外化学经典教材系列 7
ISBN 978-7-03-034147-1

I. ①有… II. ①斯… III. ①有机金属化学-高等学校-教材-英文
IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 080781 号

责任编辑: 周 强 / 责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 耕者设计室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

装 订 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 5 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2012 年 5 月第一次印刷 印张: 28 1/2

字数: 575 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言^①

有机金属化学是一个激动人心和快速成长的领域。在本书第1版和本次再版相隔的12年中,她一直以惊人的速度不断推陈出新。自1997年起,6位有机金属化学家因他们出色的工作而荣获诺贝尔奖。他们的这些工作具有巨大的影响,其不仅仅涉及本领域,而且也在相关领域,特别是有机合成领域均有所表现。本书第1版曾指出 π 键复分解反应在有机金属化学的发展道路中占据举足轻重的地位。现在我们看到,复分解反应在有机合成中的应用成为了过去50年中人们在复杂分子构筑能力方面最重要的进步之一。高速计算机和用户友好软件的广泛应用,使得计算化学和分子模拟成为了研究有机金属化学反应机理重要并且常用的手段。高级分子轨道计算帮助化学家们揭开催化循环的秘密,进而根据这些计算的结果和推测去发展化学领域新的课题。材料科学领域的专家们也从有机金属化学的最新进展中获益匪浅。他们通常是通过有机过渡金属催化的聚合反应来构建各种激动人心的新物质。

第2版的显著特色

兼顾本科生和研究生。本书旨在引导本科生和研究生第一次深入地学习有机金属化学课程。书中前几章,本科生读者可以通过有机金属化合物的成键和结构等概念的仔细严谨但却通俗易懂的介绍,领略到相关主题的逻辑发展。我们预计,研究生读者会发现这些章节是传统有机和无机化学概念在有机金属配合物中应用的有益综述。在此基础上,之后的章节将包括有机金属反应机理的细致讲解,以及更综合的主题如:催化剂、卡宾配合物、复分解反应、簇合物,以及有机金属化学在有机合成中的应用等;这些章节意在指引本科生以及研究生读者在理解方面上升至一个全新的层次。每个章节中详细的讲解、充足的练习、清晰的例析和重要实验的分析都使读者开卷有益。

海量的章内练习实例和章末的成套习题都将强化涉及的基本概念。章末的成套习题难度跨度较大,从基本练习到更高级的分析均有收录,而且其中很多都直接引用当今前沿文献。

试验方法的引入。它不仅教授学生知道什么是有机金属化学,而且教授学生明白我们是如何知道我们所学的知识的。因此,本书包含了一些经典和现代实验

^① 本书前言、图例及目录由北京大学化学与分子工程学院王剑波翻译。

的讨论,这些实验揭示了相关的基本概念。

现实应用实例在全文强调突出,引领学生认识到有机金属化学与日常生活的关联,特别是其对于工业化大生产的影响。

第2版有哪些新的内容?

第2版继续重点关注过渡金属化学,在章节安排上与第1版差别甚微。提纲挈领地,读者将从以下改变中获益:

- **最新研究进展方面内容的更新和扩展。**包括红外光谱、核磁共振光谱、催化剂、卡宾配合物、复分解反应、聚合反应,以及在有机合成中的应用等。
- **介绍更多工业应用。**包括氢甲酰化、Grubbs 和 Schrock 金属卡宾催化、SHOP 法催化烯烃聚合、钯催化交叉偶联等。
- **分子轨道的新计算方法。**
- **更多章末问题和练习。**本次再版在原书基础上新增了 **80%** 的章末习题和 **50%** 的章内练习实例。章末的问题难度跨度较大,且其中很多都直接引用当今前沿文献。
- **更多分子模型插图。**本书现有 **600** 个插图和结构,比上一版增加了 **25%**。共有图片 **127** 张,所有图片都进行了清晰度和连贯性的修正。

逐章内容概述

第二章讲解了 18 电子规则这一作为了解过渡金属和各种配体相互作用与成键的基础理论。在第三章至第五章中,这些配体会被再次提及,届时读者可以了解这些配体和金属是如何形成不同于有机化合物的独特而优美的结构。

全书以不同方式引入了更多的光谱信息。第三章详细讲解了红外光谱,特别是其在羰基配合物表征中的应用。第四章和第五章分别讲解了 ^{13}C 和 ^1H 以及 ^{31}P 核磁共振光谱。第五章对于质谱的讲解是前一版所没有的。在第三章至第五章的章末问题中,光谱信息是练习题的重要组成部分。之后的章节中还有更多关于光谱的习题。

在了解结构和成键的要旨后,读者将对一系列过渡金属有机配合物参与的反应类型略知一二。第六章涵盖的化学反应主要发生在金属上,它增加了有关 C-H 和 C-C 键活化的新内容。这是有机金属化学中一个令人振奋的领域,其在石油化学工业和有机化学中都有应用。第七章的化学反应主要发生在可与过渡金属配合的配体上,相关材料也已在前一版的基础上更新。这两章中的反应会在第八章至第十一章中被重新提及。在第六章至第七章中我们也尽可能指出有机金属化学反应与有机反应的平行性。

在化学的所有领域中,催化反应的地位日益提升。绿色化学的主要原则之一,

就是使用催化剂取代化学计量试剂。有机过渡金属配合物催化的反应在工业生产以及合成化学家的实验室中占有重要地位。第八章的内容已被扩展,现在它包括了氢甲酰化以及催化反应在特殊化学品制备中的应用等方面的信息。自从第1版发行之后,绿色化学已经成为一个日益重要的学术领域。虽然起源于工业界,但是绿色化学现在在教学实验室中也发挥重要作用。在这些实验室中,人们正努力使得实验更加环境友好并已取得很大收获。第八章(催化剂)介绍了绿色化学的一些要点。

第九章侧重卡宾配合物;新的内容,即新型氮杂环卡宾配合物,包括在合成中的应用,也将在这章介绍。第十章涉及复分解反应和聚合反应。此章中关于 π 键复分解反应的发现和发展已被重写和扩展。关于复分解反应和 Ziegler-Natta 聚合反应的讨论被大篇幅加强和更新。

第1版的第十一章涵盖了关于有机金属化学反应在其他自然科学领域中的应用的各个专题。这一部分除了关于富勒烯的内容被移至本书第五章外,其余的全部被删去。第十一章更新了关于等瓣相似原理和簇合物化学的相关讨论。

有机金属化合物是一类独特、实用并且令人赏心悦目的物质。我们希望读者通过品阅此书,能认同这一见解,并在这个极为重要与有趣的化学分支领域中学到更多。

致谢

再版工作量甚巨,非诸多同僚戮力不可完成。首先,我们要感谢我们的家人(Carol, Sarah, Aaron, Becky, Naomi 和 Rachel),感谢他们在本书再版过程中对于作者们在过去两年耗费在图书馆中和电脑前无数时光的容忍与支持。我们还应该感谢牛津大学出版社所有人的辛勤劳动,包括化学编辑 Jason Noe 和编辑助理 Melissa Rubes。另外,我们感谢主任编辑 Patrick Lynch;出版商和副董事长 John Challice;市场部主任 Adam Vlazer;产品经理 Preeti Parasharami;监制人 Steven Cestaro;执行编辑 Lisa Grzan;艺术指导 Paula Schlosser;以及设计者 Dan Niver 和 Binbin Li。在圣奥拉夫学院我们得到了化学学院行政助理 Karen Renneke 以及学生 Stephanie Harstad 的帮助,他们在本书的编辑方面给予了宝贵的贡献;亚利桑那大学慷慨地允许我们使用图书馆资源,在此表达衷心的感谢。

承蒙关照,我们有一个出色的教师团队来对第2版的手稿全文或部分章节进行审阅。这些审阅人为我们不断改进此书提供了无数卓有裨益的回馈和建议。他们指出并改正了手稿中被我们忽略的错误,我们对他们的细致认真表示由衷的感谢。他们提出的绝大多数建议在新版中都被付诸实际;即便是那些没被采纳的建议也促使我们日臻完善写作过程。我们希望感谢两位佚名审阅者,以及对再版作出杰出贡献的人们:

Merritt B. Andrus, Brigham Young University
E. Kent Barefield, Georgia Institute of Technology
Laurance G. Beauvais, San Diego State University
Holly D. Bendorf, Lycoming College
Byron L. Bennett, Idaho State University
Steven M. Berry, University of Minnesota–Duluth
Paul Brandt, North Central College
Ferman Chavez, Oakland University
Kenneth M. Doxsee, University of Oregon
Eric J. Hawrelak, Bloomsburg University of Pennsylvania
Adam R. Johnson, Harvey Mudd College
Kevin Klausmeyer, Baylor University
Jay A. Labinger, California Institute of Technology
Man Lung (Desmond) Kwan, John Carroll University
Robin Macaluso, University of Northern Colorado
Joel T. Mague, Tulane University
James A. Miranda, Sacramento State University
Katrina Miranda, Arizona State University
Louis Messerle, The University of Iowa
Chip Nataro, Lafayette College
Joseph O'Connor, University of California, San Diego
Jodi O'Donnell, Reed College
Stacy O'Reilly, Butler University
Oleg Oszerv, Texas A&M University
Daniel Rabinovich, University of North Carolina–Charlotte
Seth C. Rasmussen, North Dakota State University
Kevin Shaughnessy, University of Alabama
Robert Stockland Jr., Bucknell University
Joshua Telser, Roosevelt University
Klaus H. Theopold, University of Delaware
Rory Waterman, University of Vermont
Anne M. Wilson, Butler University
Deanna L. Zubris, Villanova University

此外,我们特此感谢第 1 版的审阅者和给予我们诸多支持的人们:

Mitsuru Kubota, Harvey Mudd College
Charles P. Casey, University of Wisconsin–Madison
Philip Hampton, California State University Channel Islands
Robert Angelici, Iowa State University
Louis Hegedus, Colorado State University

Gary O. Spessard, Sierra Vista, Arizona
Gary L. Miessler, Northfield, Minnesota

目 录

前言

图例

第一章 有机金属化学绪论	1
1-1 显著的差异	1
1-2 历史背景	4
第二章 18 电子规则	10
2-1 计算电子数	10
2-2 为什么是 18 电子?	15
2-3 平面正方形配合物	26
第三章 羰基配体	30
3-1 成键	31
3-2 二羰基配合物	37
3-3 以氧键连的羰基配体	41
3-4 与 CO 相似的配体	41
3-5 红外光谱	45
3-6 与二羰基配合物相似的主要基团	49
第四章 π 配体	55
4-1 线型 π 体系	55
4-2 环形 π 体系	59
4-3 有机金属化合物的核磁共振谱	77
第五章 其他重要的配体	85
5-1 含金属-碳单键, 双键, 三键的配合物	85
5-2 氢化物和二氢配合物	99
5-3 膦配体和相关的配体	102
5-4 富勒烯配体	107
5-5 质谱	111
第六章 有机金属化学反应 I: 发生在金属上的反应	120
6-1 配体交换	120
6-2 氧化加成	142
6-3 还原消除	163

第七章 有机金属化学反应 II :配体修饰相关的反应	177
7-1 插入和反插入	177
7-2 配体的亲核加成	198
7-3 亲核取代	213
7-4 亲电反应	217
第八章 均相催化: 过渡金属配合物在催化循环中的应用	234
8-1 均相催化的基本概念	235
8-2 氢甲酰化反应	244
8-3 Wacker-Smidt 乙醛合成	260
8-4 氢化反应	269
8-5 甲醇羰基化	278
8-6 腈氢化反应	284
8-7 专用化学品	290
第九章 过渡金属卡宾和卡拜配合物: 结构、制备、反应	304
9-1 金属卡宾的结构	305
9-2 金属卡宾配合物的合成	317
9-3 金属卡宾配合物的反应	328
9-4 金属卡拜配合物	345
第十章 复分解和聚合反应	357
10-1 π 键复分解	357
10-2 炔烃复分解	383
10-3 Ziegler-Natta 和相关的烯烃聚合	387
10-4 σ 键复分解	401
第十一章 等瓣基团和团簇化合物	412
11-1 等瓣相似	412
11-2 团簇化合物	421

图 例

第一章

图 1-1 夹心化合物示例	2
图 1-2 团簇化合物示例	3
图 1-3 Zeise 盐的阴离子	4
图 1-4 二茂铁的构象	6
图 1-5 维生素 B ₁₂ 辅酶	9

第二章

图 2-1 Cr(CO) ₆ 的分子轨道[只表示了配体轨道(σ 和 π^* 轨道)和金属 d 轨道的相互作用]	22
图 2-2 Cr(CO) ₆ 的一个 t_{2g} 轨道	23
图 2-3 Cr(CO) ₆ 的一个 e_g^* 轨道	24
图 2-4 18 电子规则的例外	26
图 2-5 常见几何构型的配合物中金属 d 轨道的相对能量	26
图 2-6 电子构型为 d^8 的平面正方形配合物示例	27
图 2-7 平面正方形配合物的分子轨道(只表示了 σ 供体和 π 受体相互作用)	27

第三章

图 3-1 N ₂ 和 CO 的分子轨道	31
图 3-2 金属原子和 CO 中 σ 和 π 的相互作用	31
图 3-3 Fe ₂ (CO) ₉ 中桥联和末端羰基的对比	36
图 3-4 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ 中桥联的羰基	37
图 3-5 二组分羰基配合物	38
图 3-6 氧键连的羰基	41
图 3-7 线型和弯曲的 NO 配体	44
图 3-8 NO 配合物中离子和共价的键连方式	44
图 3-9 起多重作用的 NO 配体的实例	45
图 3-10 P ₄ , [Ir(CO) ₃] ₄ , P ₃ [Co(CO) ₃]和 Co ₄ (CO) ₁₂	52

第四章

图 4-1	乙烯配合物中的成键	56
图 4-2	烯丙基配合物的实例	57
图 4-3	η^3 -烯丙基配合物中的成键	57
图 4-4	含有线型 π 体系分子的实例	58
图 4-5	s-顺丁二烯配合物的成键	59
图 4-6	二茂铁中 C_5H_5 配体的轨道组	62
图 4-7	二茂铁中铁原子 d_{yz} 轨道的成键分子轨道	63
图 4-8	二茂铁中铁原子 d_{yz} 轨道的反键分子轨道	64
图 4-9	二茂铁中的分子轨道能级	65
图 4-10	具有最大 d 轨道特性的二茂铁分子轨道	66
图 4-11	二茂钴和氢化物的反应	67
图 4-12	二茂铁上酰基离子的亲电取代	68
图 4-13	$[Ti(\eta^5-P_5)_2]^{2-}$ 的结构	68
图 4-14	含 C_5H_5 和 CO 的配合物	69
图 4-15	含连接和耦合六元环的铬配合物实例	75
图 4-16	含 $\eta^6-C_6H_6$ 的半夹心配合物	75
图 4-17	环辛四烯的成键模式实例	77
图 4-18	双环辛四烯合铈的成键	78
图 4-19	多重双层夹心化合物	78
图 4-20	假设的二茂铁异构体	79
图 4-21	环滑移机理	82

第五章

图 5-1	$Re(CH_3)_6$ 的结构	91
图 5-2	卡宾以及烯烃中的 π 成键	92
图 5-3	卡宾配合物中的离域 π 成键(E 代表例如 N, O 或 S 等一类具有高电负性的杂原子)	93
图 5-4	$Cr(CO)_5[C(OCH_3)C_6H_5]$ 的顺反异构体以及共振结构	95
图 5-5	卡拜配合物中的成键	95
图 5-6	含碳-金属单、双、三键的络合物	95
图 5-7	卡拜和次甲基配合物	97
图 5-8	金属累积多烯络合物	99
图 5-9	含双氢配合物的成键	101
图 5-10	抓氢键实例	103

图 5-11	膦和过渡金属间的成键(经典的观点)	103
图 5-12	膦的 π 受体轨道(修正的观点)	104
图 5-13	配体锥角	105
图 5-14	C_{60} 和 C_{70}	108
图 5-15	铂的富勒烯配合物	109
图 5-16	C_{60} 和金属的成键	110
图 5-17	$[(Et_3P)_2Pt]_6C_{60}$	111
图 5-18	$(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$	111
图 5-19	$(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{60})Ru_3(CO)_9$	112
图 5-20	$(\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8)Mo_2(CO)_6$ 的质谱	113
图 5-21	Mo 和 Mo_2 的瓣型	115
图 5-22	$[Cp(tfd)W(\mu-S)_2W(=O)Cp]$ 的大气压化学电离源质谱(APCI 谱) (上半部分:真实光谱;下半部分:以瓣型和分子式为基础的计算光谱)	116

第六章

图 6-1	Pt(II) 络合物的光谱和结构特征	124
图 6-2	活化能和反位效应(中间体的势能曲线高度和两最大值的相对高度 随反应而不同)	127
图 6-3	软硬酸碱的 HOMO 和 LUMO 的相互作用	130
图 6-4	平面正方形络合物的配体取代反应	130
图 6-5	$M(CO)_5X$ 络合物的取代反应中的中间体	134
图 6-6	过渡态和反应进程的关系-Hammond 假说	136
图 6-7	反应进程- H_2 对 Vaska 化合物加成的势能曲线	146
图 6-8	前线轨道和 H_2 分子轨道之间的相互作用	147
图 6-9	H_2 对金属络合物的“垂直”进攻	148
图 6-10	金属和 C-H 的前线分子轨道的相互作用	150
图 6-11	立体化学探针	162
图 6-12	用于还原消除反应研究的 Pd(II) 络合物	167

第七章

图 7-1	CO 插入反应的可能机理	179
图 7-2	与实验 II 相关的 CO 和烷基的可逆迁移的可能机理	181
图 7-3	与实验 III 相关的 CO 和烷基的可逆迁移的可能机理	182
图 7-4	π 配体的分类	201

图 7-5 π 配体的相对反应性能	201
图 7-6 烯丙基和 1,3-丁二烯中 π 键的分子轨道	203
图 7-7 不对称烯丙基配体中 π 键的分子轨道	207
图 7-8 金属-芳烃络合物上不同位点的反应活性	210

第八章

图 8-1 催化和非催化反应的反应进程和反应势能的相关	236
图 8-2 在糜蛋白酶反应活性位点的酰胺水解的图示机理	241
图 8-3 异丙甲草胺的立体异构体	294

第九章

图 9-1 单线态和三线态卡宾的分子轨道图	307
图 9-2 杂原子取代基对卡宾电子态的影响	308
图 9-3 (a)单线态自由卡宾和金属的相互作用	312
(b)三线态自由卡宾和金属的相互作用	313
图 9-4a Fischer 型卡宾络合物的分子轨道图	314
图 9-4b Schrock 类卡宾络合物的分子轨道图	314
图 9-5 氮杂环卡宾的 π 供体性质	314
图 9-6 一些重要的氮杂环卡宾	316
图 9-7 过渡金属-卡宾络合物中的活性位点	329
图 9-8 对 Fischer 类卡宾络合物的亲核进攻时的前线轨道的相互作用	329
图 9-9 乙酸甲酯(a)和丙酮(b)的 LUMO 轨道	330
图 9-10 $F_3Nb=CH_2$ 的 HOMO 轨道	335
图 9-11a Fischer 卡拜配合物的分子轨道成键图	347
图 9-11b Schrock 卡拜配合物的分子轨道成键图	348
图 9-12a 阳离子型 Fischer 卡拜配合物的能级最低空轨道(LUMO)	352
图 9-12b 中性 Fischer 卡拜配合物的 LUMO 轨道(只表示金属-碳键相互作用)	352

第十章

图 10-1 与降冰片烯开环易位聚合(ROMP)相关的可能的二元构型规整度和双键构型	379
图 10-2 降冰片烯开环易位聚合中的顺式间同立构和反式全同立构	379
图 10-3 由丙烯及其他末端烯烃的 Zeigler-Natta 聚合得到的一些通常的立体化学	396

图 10-4 前手性丙烯靠近和插入金属位点和聚合物链的衍生方式	397
图 10-5 丙烯在伸长的聚合物链上的一级和二级插入	397
图 10-6 键复分解的分子轨道相关性图表	405

第十一章

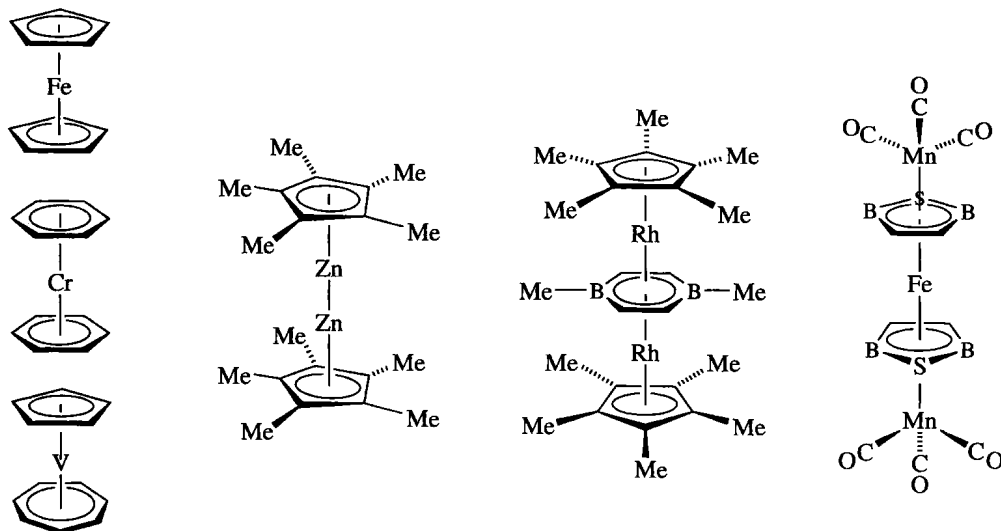
图 11-1 八面体和四面体片段	413
图 11-2 CH_4 和 ML_6 母结构的 轨道	413
图 11-3 7 电子和 17 电子片段	414
图 11-4 6 电子和 16 电子片段	414
图 11-5 等瓣片段组合的分子	415
图 11-6 与三元环相关的等瓣相似性	416
图 11-7 与四面体分子相关的等瓣相似性	416
图 11-8 $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ 和 H 的等瓣相似性	420
图 11-9 $\text{B}_5\text{H}_6^{2-}$ 中成键的配合体系	423
图 11-10 $\text{B}_5\text{H}_6^{2-}$ 中的成键	423
图 11-11 封闭型,巢型和网型硼烷	425
图 11-12 封闭型,巢型和网型硼烷的结构	425
图 11-13 硼杂烷示例	427
图 11-14 B_5H_9 的有机金属衍生物	429
图 11-15 等瓣片段 BH 和 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 的轨道	429
图 11-16 $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ 和 C_5H_5^- 的对比(每个 B 和 C 都连有末端氢,未显示)	430
图 11-17 二茂铁的碳硼烷类似物	431
图 11-18 碳原子和氮原子中心的团簇	436
图 11-19 中心碳原子和八面体 Ru_6 的成键相互作用	436

An Overview of Organometallic Chemistry

Organometallic chemistry, the chemistry of compounds containing metal–carbon bonds, is one of the most interesting and certainly most rapidly growing areas of chemical research. It encompasses a wide variety of chemical compounds and their reactions: compounds containing both sigma (σ) and pi (π) bonds between metal atoms and carbon; many cluster compounds, containing two or more metal–metal bonds; molecules containing carbon fragments that are unusual or unknown in organic chemistry; and reactions that in some cases bear similarities to known organic reactions and in other cases are dramatically different. Aside from their intrinsically interesting nature, many organometallic compounds form useful catalysts and, consequently, are of significant industrial interest. Over the past several years, organometallic reagents have played the role of promoting key steps in the total synthesis of numerous molecules, many of which are biologically active.

1-1 STRIKING DIFFERENCE

Several examples illustrate how organometallic molecules are strikingly different from those encountered in classical inorganic and organic chemistry. Ligands of cyclic delocalized π systems (e.g., benzene or cyclopentadienyl) can team up with metal atoms to form “sandwich” compounds with a metal sandwiched between them. Sometimes atoms of other elements, such as phosphorus or sulfur, can be included as well. Examples of these double- and multiple-decker sandwich compounds are shown in Figure 1-1. The structure and bonding of sandwich compounds will be discussed in Chapter 4.

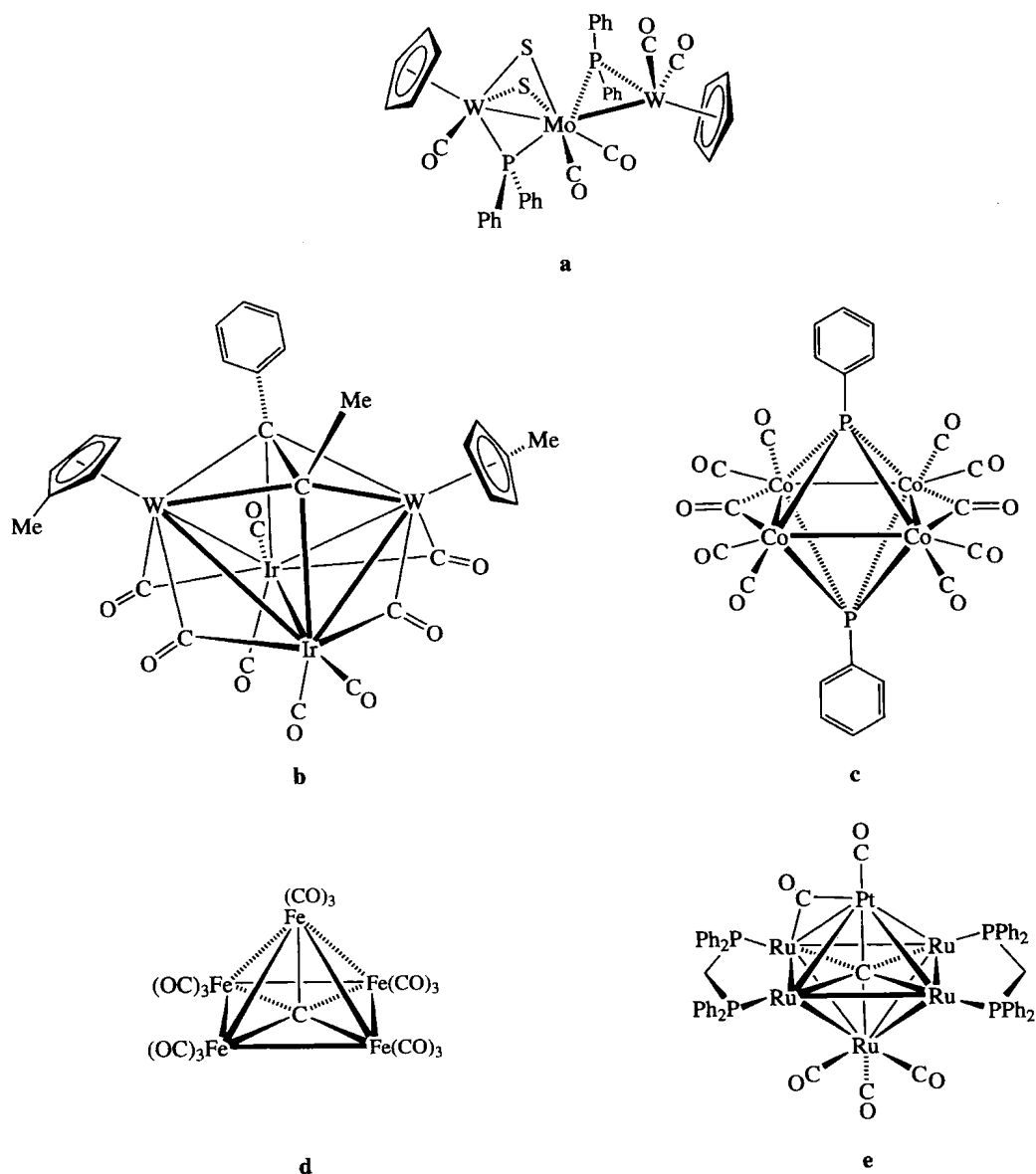
**Figure 1-1**

Examples of
Sandwich
Compounds

A characteristic of metal atoms bonded to organic ligands, especially CO (the most common of all ligands in organometallic chemistry), is that they often exhibit the capacity to form covalent bonds to other metal atoms to form dinuclear complexes and polynuclear *cluster compounds* (some known cluster compounds contain no organic ligands). These clusters may contain only three metal atoms or as many as several dozen; there is no limit to their size or variety. Dinuclear complexes may contain single, double, triple, or even quadruple bonds between the metal atoms and may in some cases have ligands that bridge two or more of the metals. Examples of metal cluster compounds containing organic ligands are shown as structures **a**, **b**, and **c** in Figure 1-2; cluster complexes will be encountered again in Chapter 11.

Carbon itself may play quite a different role than commonly encountered in organic chemistry. Certain metal clusters encapsulate carbon atoms; the resulting molecules, called *carbide clusters*, in some cases contain carbon bonded to five, six, or more surrounding metals. Figures 1-2d and e illustrate two examples of carbide clusters.

Strictly speaking, the only compounds classified as organometallic are those that contain metal–carbon bonds, but in practice complexes containing several other ligands similar to CO in their bonding, such as NO and N₂, are frequently included. Other ligands, such as phosphines (PR₃) and dihydrogen (H₂), often occur in organometallic complexes, and their chemistry is closely associated with

**Figure 1-2**

Examples of Cluster Compounds