

УДК 547.257.1+546.711

ХИМИЯ КАРБОНИЛА МАРГАНЦА

К. Н. Анисимов, А. А. Иогансон и Н. Е. Колобова

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	380
II. Строение карбонила марганца	380
III. Методы получения и свойства	381
IV. Гидриды карбонила марганца и родственные соединения	383
1. Получение и свойства карбонилмарганецгидридов	383
2. Ионные комплексы карбонила марганца	384
3. Полиметаллические производные	384
V. Производные карбонила марганца с σ -связью C—Mn	385
1. Алкил- и ацилмарганецпентакарбонилы	385
2. Перфторпроизводные	388
VI. Галогенкарбонилы и родственные соединения	389
1. Галогенпроизводные карбонила марганца	389
2. Нитрато- и тиоциановые соединения	390
VII. Продукты замещения карбонильных групп	391
1. Изонитрильные и нитрильные комплексы	391
2. Нитрозильные производные карбонила марганца	391
3. Замещение карбонильных групп азотсодержащими соединениями	392
4. Производные фосфора, мышьяка и сурьмы	393
5. Соединения, содержащие серу и теллур	395
VIII. π -Углеводородные производные карбонила марганца	396
IX. Соединения, содержащие атом бора	401
X. Применение производных карбонила марганца	402

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует обширная обзорная литература по химии карбониллов хрома, молибдена, вольфрама, железа, кобальта и никеля¹⁻⁴. Однако, несмотря на то, что с 1954 г. было опубликовано свыше 200 работ и патентов, касающихся химии карбонила марганца, обзорной статьи, посвященной этому вопросу, в печати не появлялось. Наша статья является попыткой восполнить этот пробел.

Карбонил марганца и его производные обладают рядом интересных свойств, в связи с чем они привлекают широкое внимание исследователей различных специальностей.

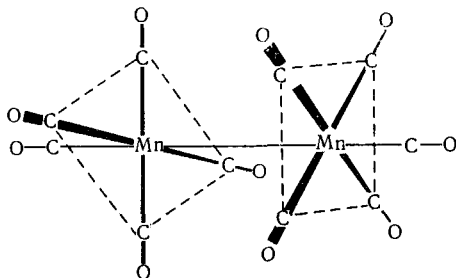
Настоящий обзор имеет целью осветить особенности строения, методы синтеза, химические свойства и основные направления практического использования карбонила марганца и его производных, за исключением π -циклопентадиенилмарганецтрикарбонила, химии которого будет посвящена специальная статья. В обзоре использована литература, опубликованная до начала 1966 года.

II. СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛА МАРГАНЦА

Декакарбонилдимарганец $Mn_2(CO)_{10}$, так же как и другие карбонилы переходных металлов, подчиняется правилу Сиджвика, согласно которому атому марганца необходимо приобрести дополнительно одиннадцать электронов. Взаимодействуя с пятью молекулами окиси угле-

рода, атом марганца приобретает десять электронов; полное заполнение электронной оболочки достигается за счет образования связи между двумя атомами металла.

Молекулу декакарбонилдимарганца можно представить в виде двух октаэдрических групп, в каждой из которых центральное положение занято атомом марганца, пять вершин занимают карбонильные группы, а шестую — соседний атом металла:



Связь между атомом марганца и группой CO осуществляется за счет координации свободных d^2sp^3 -орбиталей атома марганца с $(s-p_x)^2$ -электронами атома углерода. Из принципа максимального перекрывания атомных орбиталей следует, что каждая группа $Mn-C-O$ линейна⁵⁻⁷. При этом распределение электронного облака между атомами углерода и кислорода не должно значительно меняться, поэтому связь $C-O$ должна так же, как и в свободной окиси углерода, иметь несколько тройной характер. Действительно, найдено⁸, что расстояние $C-O$ в молекуле $Mn_2(CO)_{10}$ равно 1,16 Å. Эта величина является промежуточной между значениями 1,128 Å для тройной связи $C\equiv O$ в окиси углерода и 1,225 Å для двойной связи $C=O$ в формальдегиде.

Электрическая нейтральность атома марганца, по-видимому, обусловлена некоторым смещением его d -электронов к атому углерода, в результате чего связь $Mn-C$ имеет частично двойной характер. Экспериментально установлено⁹, что длина связи марганец — углерод равна $\sim 1,83$ Å, что значительно меньше суммы ковалентных радиусов.

Что касается связи $Mn-Mn$, то ее характер пока не выяснен. Получено, что расстояние $Mn-Mn$ в молекуле $Mn_2(CO)_{10}$ равно 2,93 Å, тогда как сумма ковалентных радиусов должна составлять лишь 2,74 Å. Аномальный характер связи $Mn-Mn$ подтверждается также сравнительно небольшой величиной энергии связи, равной 34 ± 13 ккал/моль¹⁰.

Найдено¹²⁻¹⁴, что аксиальная группа CO несколько прочнее связана с атомом марганца, чем экваториальные, хотя разница в величинах энергии связи невелика. Вероятно, это можно объяснить нарушением симметрии электронного облака вследствие наличия у атома марганца различных заместителей.

Приведенная структура молекулы карбонила марганца хорошо согласуется с данными, полученными в результате рентгенографических исследований⁸.

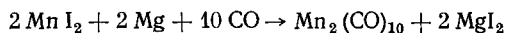
III. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

В отличие от карбониллов никеля, хрома и железа, декакарбонилдимарганец не образуется при непосредственном взаимодействии порошкообразного металлического марганца с окисью углерода. Все известные в настоящее время методы его получения сводятся к восстановле-

нию солей или окислов марганца до металлического марганца и взаимодействию последнего *in situ* с окисью углерода¹⁵.

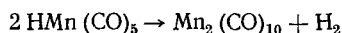
Впервые о существовании карбонила марганца сообщил в 1949 г. Херд и сотр.¹⁶, который привел масс-спектрометрические доказательства его образования при восстановлении иодида марганца реактивом Гриньяра в присутствии окиси углерода.

В 1954 г. Бримм, Линч и Сесни^{17, 18} получили $Mn_2(CO)_{10}$ с выходом 1% по реакции:

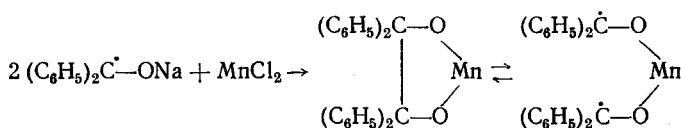


В дальнейшем метод получения карбонила марганца с помощью реактивов Гриньяра был значительно улучшен¹⁹⁻²³.

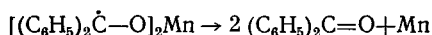
В качестве восстановителей могут быть применены металлический натрий²⁴, гидрид натрия или литийалюминийгидрид^{25, 26}. В последнем случае образуется пентакарбонилмарганецгидрид, который затем разлагается с выделением водорода:



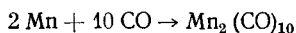
Представляет интерес получение карбонила марганца при помощи некоторых анион-радикалов, например, кетила бензофенона^{27, 28}. Образующаяся в результате реакции обмена соль марганца



при нагревании легко разлагается с выделением металлического марганца:



Последний реагирует с окисью углерода под давлением, образуя карбонил марганца:



Недостатком этого метода является трудность разделения бензофенона и карбонила марганца. Вместо кетиллов могут быть использованы и другие анион-радикалы, например нафталин-натрий²⁹.

Наиболее хорошие выходы декакарбонилдимарганца (до 54%) получают при применении в качестве восстановителей диэтилцинк³⁰, триалкилалюминия^{31, 32} или металлического алюминия, активированного алюминийорганическими соединениями³³.

Наконец, возможно получать декакарбонилдимарганец из производных циклопентадиенилмарганецтрикарбонила при действии металлического натрия в присутствии диглима^{35, 34} или аминов³⁶.

Декакарбонилдимарганец представляет собой золотисто-желтые кристаллы, плавящиеся при 154—155°. В вакууме он легко возгоняется; теплота сублимации 15 ккал/моль³⁷. На воздухе при комнатной температуре устойчив в течение нескольких месяцев. При нагревании на воздухе выше 110° разлагается с образованием металлического зеркала и окиси углерода, в атмосфере окиси углерода устойчив до 250°.

Карбонил марганца растворим в большинстве органических растворителей, но не растворим в воде. Растворы на воздухе быстро разлагаются при комнатной температуре.

ИК спектр поглощения $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ характеризуется сильными полосами при 2063, 2028 и 1997 см^{-1} , отнесенными к карбонильным группам, и двумя полосами в области 640 см^{-1} , приписываемыми связи $\text{Mn}—\text{C}^{11,37}$. Спектры ЯМР карбонила марганца см.³⁸.

IV. ГИДРИДЫ КАРБОНИЛА МАРГАНЦА И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Получение и свойства карбонилмарганецгидридов

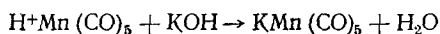
При восстановлении декакарбонилдимарганца водородом, литий-алюминийгидридом³⁹ или боргидридами⁴⁰ в инертных растворителях образуются два карбонилмарганецгидрида: $\text{HMn}(\text{CO})_5$ и $\text{H}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_9$. В качестве восстановителей можно применять также металлы (Mg , Al , амальгамы) или другие восстановительные агенты⁴¹.

Пентакарбонилмарганецгидрид $\text{HMn}(\text{CO})_5$ представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. $-24,6^\circ$; $d^{20}=1,465$; $n_D^{20}=1,518$; дипольный магнитный момент 0,70 D), разлагающуюся при 100° ^{42, 43}. ИК спектры поглощения $\text{HMn}(\text{CO})_5$ и его дейтерированного аналога характеризуются карбонильными полосами в области 2150—1950 см^{-1} , полосами при 1782, 735, 664, 615 и 458 см^{-1} , отнесенными к связи $\text{H}—\text{Mn}$, полосами при 1287 и 676 см^{-1} , приписанные связи $\text{Mn}—\text{D}^{11, 44-46}$.

Молекула $\text{HMn}(\text{CO})_5$ имеет форму искаженного октаэдра, длина связи $\text{H}—\text{Mn}$ равна 1,5—1,6 Å^{47, 48}.

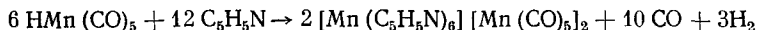
Второй карбонилмарганецгидрид $\text{H}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ в чистом виде не известен, но получен ряд его производных.

Карбонилгидриды марганца являются слабыми кислотами. Константа диссоциации $\text{HMn}(\text{CO})_5$ равна $0,8 \cdot 10^{-7}$. В растворах щелочей атом водорода замещается на катион щелочного металла⁴⁹:

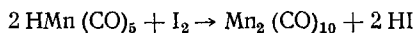


Такие же соли могут быть получены при восстановлении декакарбонилдимарганца щелочными металлами или их амальгамами^{50, 51}.

С основаниями Льюиса карбонилгидриды марганца реагируют с образованием сложных солеобразных комплексов⁴⁰. Так например, с пиридином реакция идет следующим образом:

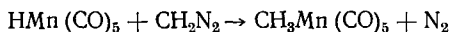


Карбонилгидриды марганца являются сильными восстановителями: восстановительный потенциал пентакарбонилмарганецгидрида в водном щелочном растворе, по данным Хиберы и Вагнера⁴², при 20° равен $-0,68$ В. В инертных растворителях $\text{HMn}(\text{CO})_5$ восстанавливает галогены:

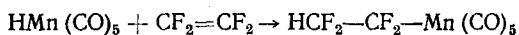


Карбонилгидриды способны реагировать и с галогензамещенными углеводородами. В хлороформе или четыреххлористом углероде под действием УФ облучения они превращаются в карбонилгалогениды марганца: $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ и $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$.

Пентакарбонилмарганецгидрид служит исходным продуктом для синтеза различных органических производных карбонила марганца. Например, с диазометаном он образует метилмарганецпентакарбонил⁵²:



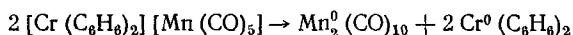
Интересное применение $\text{HMn}(\text{CO})_5$ нашел для получения фторированных алкилзамещенных карбонила марганца ⁴³:



2. Ионные комплексы карбонила марганца

Кроме солей карбонилгидридов марганца со щелочными металлами, известен ряд соединений, образованных ионом $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ с комплексными катионами. В противоположность аналогичным комплексам железа и кобальта, они могут быть получены только в щелочных растворах из-за кислого характера $\text{HMn}(\text{CO})_5$. Хибер и Шропп ⁵³ выделили комплексные соли с катионами три-*о*-фенантролинникеля (II) и -железа (II), дибензолхрома (I) и дициклопентадиенилкобальта (I).

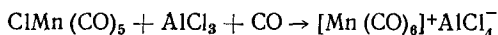
Интересно, что соль дибензолхрома легко разлагается уже при комнатной температуре:



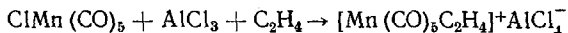
тогда как остальные комплексы значительно более устойчивы.

Соли аналогичного строения образуются также при взаимодействии декакарбонилдимарганца с пиридином ⁵⁴ и *о*-фенантролином ⁵⁵.

Известны также комплексы, в которых марганецкарбонильная группа является катионом. Впервые такие соединения получили Фишер, Фихтель и Офеле ^{56, 57} по реакции:



Вместо молекулы окиси углерода в катион может быть введена молекула этилена:

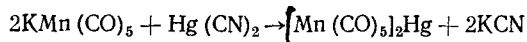


При взаимодействии таких марганецкарбонильных катионов с различными анионами был получен ряд комплексных солей ⁵⁸⁻⁶¹. Как правило, все эти соединения стабильны в течение нескольких дней в инертной атмосфере, но на воздухе в присутствии влаги быстро разлагаются.

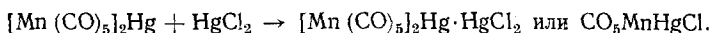
3. Полиметаллические производные

Известен ряд соединений, в которых атом марганца связан ковалентной связью с атомами других металлов.

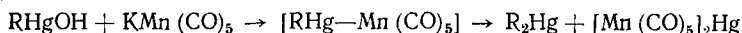
Хибер и Шропп ⁵³ получили ртутные производные карбонила марганца:



Это же соединение было выделено Кингом ⁵⁸ при реакции между натрий-марганцепентакарбонилем и амальгамой натрия в присутствии 1,4-дибромбутана. *бис*-(Марганцепентакарбонил)-ртуть легко реагирует с галогенидами ртути, образуя практически недиссоциирующие комплексы:

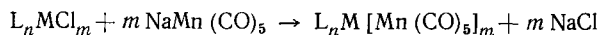


При реакции $\text{KMn}(\text{CO})_5$ с алкилртутными соединениями промежуточно образующиеся, по-видимому, смешанные ртутьорганические соединения диспропорционируют с выделением диалкилртути:



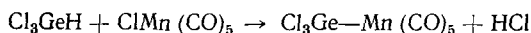
Эта реакция может найти применение для синтеза полных ртутьорганических соединений.

При взаимодействии $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ с хлорпроизводными различных металлов были получены соединения со связью марганец — металл⁶²:

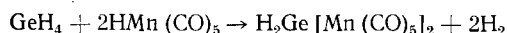


где L=алкил, арил, аралкил, алкарил или радикал, содержащий P, As, Sb M=Sn, Si, Ge, Ag, Au, Cu и др.⁶⁴⁻⁷⁷.

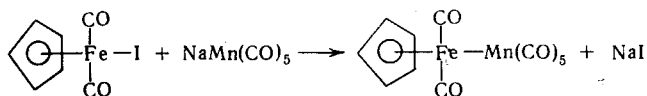
Несколько другим путем был синтезирован трихлоргермилмарганецпентакарбонил⁶³:



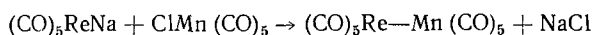
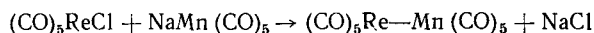
Стабильный бис-(марганецпентакарбонил)-герман был получен Стоуном и сотр.⁶⁴ при взаимодействии марганецпентакарбонилгидрида с германом:



К этому же типу соединений примыкают так называемые «смешанные» карбонилы, т. е. соединения, содержащие, кроме марганецпентакарбонильной группы, карбонильные группы других металлов. Первым соединением такого типа был циклопентадиенилдикарбонилжелезо-марганецпентакарбонил, полученный с 40%-ным выходом Кингом и сотр.⁷⁸ по реакции:



Аналогичными методами были получены «смешанные» карбонилы марганца и рения⁷⁹:



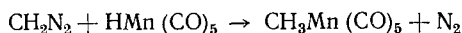
а также кобальта⁸⁰, молибдена и вольфрама⁸¹.

V. ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНИЛА МАРГАНЦА С σ -СВЯЗЬЮ С—Mn

1. Алкил- и ацилмарганецпентакарбонилы

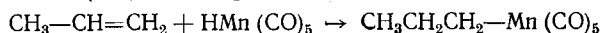
Подобно кислотам, марганецкарбонилгидриды могут взаимодействовать с различными алкилирующими агентами, образуя соединения, в которых атом углерода непосредственно связан с атомом металла. Относительно высокая стабильность этих соединений может быть объяснена влиянием карбонильных групп на органические заместители⁸².

Простейшее из органических производных карбонила марганца — метилмарганецпентакарбонил может быть получен реакцией карбонилгидрида марганца с диазометаном^{52,83}:

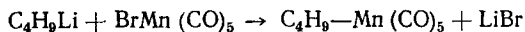


Кроме диазометана, можно применять и другие метилирующие агенты, например диметилсульфат⁸⁴.

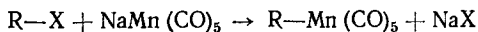
Высшие алкилмарганецпентакарбонилы могут быть синтезированы при взаимодействии $\text{HMn}(\text{CO})_5$ с олефинами⁸⁵:



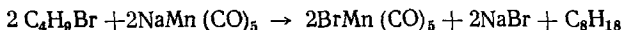
Некоторое применение нашел метод получения алкилпроизводных карбонила марганца при помощи органических производных щелочных металлов или реактивов Гриньяра⁵²:



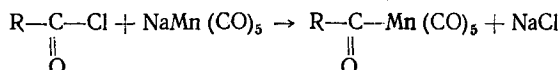
Наиболее часто используется метод, основанный на реакции щелочных солей пентакарбонилмарганецгидрида с органическими галогенидами^{53,56}:



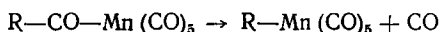
При помощи этой реакции можно получать только простейшие алкилмарганецкарбонилы, так как начиная уже с изопропилгалогенидов реакция приводит к образованию галогидмарганецпентакарбониллов, например⁵⁰:



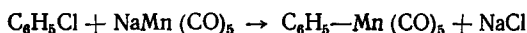
Этот метод, однако, широко применяется для получения алкенильных производных карбонила марганца^{91,92}, а также для синтеза ацилмарганецпентакарбониллов⁹⁷:



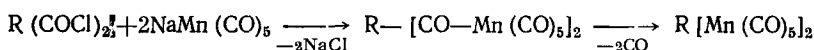
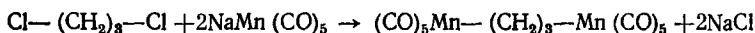
которые легко превращаются в алкилмарганецпентакарбонилы при нагревании до 100—120°:



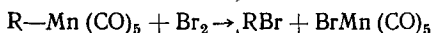
С помощью всех вышеуказанных методов были синтезированы многочисленные алкил- и ацилпроизводные карбонила марганца. С их помощью можно получать также ароматические⁹³ и гетероароматические производные^{88,94-96}:



а также соединения, содержащие две марганецпентакарбонильные группы, разделенные цепочкой углеродных атомов^{89,90}:

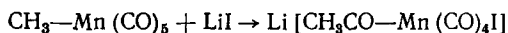


Органические соединения карбонила марганца с σ -связью $C-Mn$, как правило, устойчивы по отношению к кислороду и влаге, но при длительном хранении медленно разлагаются с выделением окиси углерода. При взаимодействии их с галогенами происходит замещение органического радикала на атом галогена:



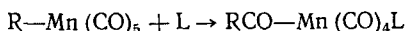
Концентрированные галогидводородные кислоты действуют аналогичным образом.

Кальдераццо и Ноак⁹⁷ исследовали реакцию иодистого лития с метилмарганецпентакарбониллом, в результате которой происходит замещение одной карбонильной группы на атом иода, а освобождающаяся СО-группа внедряется между метильной группой и атомом марганца:



Эта реакция является частным случаем присоединения к молекуле органо-марганецпентакарбониллов лигандов, обладающих свободной парой электронов, например окиси углерода, трифенилфосфина, аминов и т. п.;

присоединяющийся лиганд вытесняет одну карбонильную группу, которая внедряется между алкильной группой и атомом металла:

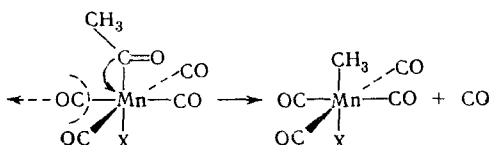


Наиболее подробно изучены реакции присоединения окиси углерода (реакция карбонилирования) и трифенилфосфина.

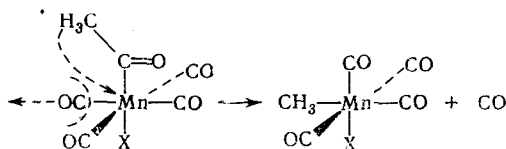
Реакция карбонилирования, $R-Mn(CO)_5 + CO \rightleftharpoons R-CO-Mn(CO)_5$ открыта Клоссоном, Козиковским и Коффилдом⁸⁷ в 1957 г., она обратима: ацилмарганецкарбонилы при нагревании до 100° превращаются в соответствующие алкильные производные. С помощью меченой окиси углерода было показано⁹⁸, что при реакции карбонилирования свободная молекула окиси углерода не внедряется непосредственно между алкильным радикалом и атомом марганца, а при обратной реакции выделяющаяся СО-группа также не была первоначально связана с алкильным радикалом.

Моуби и сотр.⁹⁹ указывают на два альтернативных механизма декарбонилирования ацилпроизводных карбонила марганца:

а) перемещение ацильной карбонильной группы:



б) миграция алкильной группы:

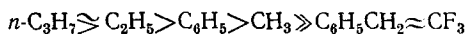


Установить точно, какой из этих двух механизмов является верным, пока не удалось, однако в случае карбонилирования комплексов типа $RMn(CO)_4X$, где X — какой-либо отличный от СО лиганд, эти механизмы приводят к различным продуктам. Если реакция идет по механизму с миграцией алкильной группы, продукт должен иметь *цис*-конфигурацию, в противном случае в результате реакции должен образоваться *транс*-изомер.

Изучив реакцию декарбонилирования *транс*-ацетилтрифенилфосфин-марганецтетракарбонила, Моуби и сотр.⁹⁹ пришли к выводу, что наиболее предпочтительным является механизм, включающий миграцию алкильной группы (механизм б).

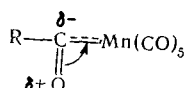
По-видимому, по такому же механизму идут реакции присоединения к алкилмарганецпентакарбонилам фосфинов, вторичных аминов^{100, 101} и другие реакции, протекающие с внедрением карбонильной группы между атомом марганца и алкильным радикалом.

Скорость реакции карбонилирования алкилмарганецпентакарбонила зависит от природы органического радикала. Кальдераццо и Коттон показали, что скорость карбонилирования уменьшается в ряду¹⁰²:

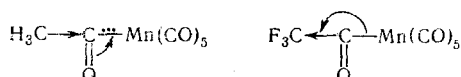


Легкость превращения алкилпроизводных карбонила марганца в соответствующие ацилпроизводные и обратной реакции заставляют ду-

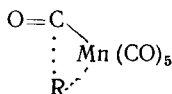
мать об особом характере ацильной карбонильной группы. Несмотря на то, что в ИК спектрах ацилпроизводных присутствует полоса поглощения в области $1590\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, соответствующая полосе поглощения карбонила в альдегидах и кетонах, никаких химических свойств, характерных для кетонной или альдегидной карбонильных групп, ацильная СО-группа не проявляет. Ее специфический характер, по-видимому, обусловлен увеличением электронной плотности у атома углерода за счет положительного индуктивного эффекта марганецпентакарбонильной группы. Можно допустить также некоторое выравнивание всех связей $\text{Mn}=\text{C}$ в молекулах ацилмарганецпентакарбониллов вследствие образования дативной π -связи между атомом марганца и ацильным атомом углерода:



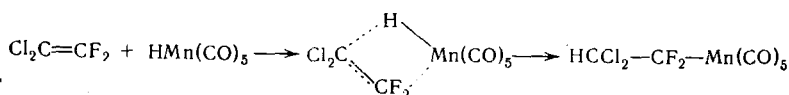
Наличие сильных электроноакцепторных групп в органическом радикале будет препятствовать повышению кратности связи $\text{Mn}=\text{C}$ и тем самым способствовать упрочнению связи $\text{C}-\text{R}$ и затруднять реакцию декарбонилирования:



Далее можно предположить, что в молекулах ацилмарганецпентакарбониллов присутствует семикоординированный атом марганца:



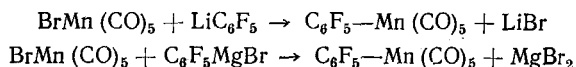
Комплексы такого типа были недавно получены¹⁰³. Предположение о существовании семикоординированных комплексов марганца позволяет объяснить не только механизм реакции декарбонилирования ацилпроизводных карбонила марганца, но и реакцию присоединения несимметричных галогензамещенных олефинов к гидриду карбонила марганца, которая в обычных условиях идет с образованием только одного изомера:



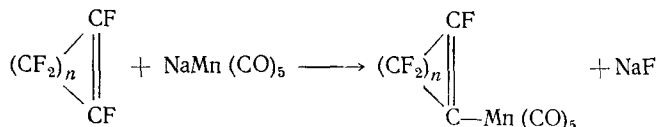
2. Перфторпроизводные

В последнее время опубликовано большое количество работ, посвященных перфторалкилмарганецпентакарбонилам. Интерес к этим соединениям вызван их относительно большой стабильностью по сравнению с их углеводородными аналогами, обусловленной влиянием электроотрицательных атомов фтора.

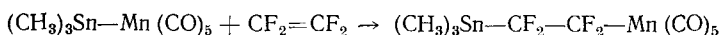
Перфторпроизводные карбонила марганца можно получать всеми вышеуказанными общими методами синтеза алкил- и арилпроизводных¹⁰⁴. Относительно большее значение приобрели методы получения перфторпроизводных с помощью металлоорганических соединений^{105, 106}:



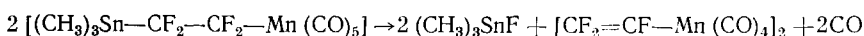
Некоторые методы получения перфторалкилпроизводных карбонила марганца являются специфичными. Так, при взаимодействии перфторциклоалкенов с анионом марганецпентакарбонила происходит замещение атома фтора у двойной связи на $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ^{107,108}:



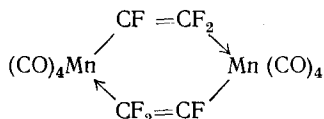
Весьма интересная реакция перфторэтилена с соединениями, содержащими связь олово — марганец, была проведена Кларком и Цаем¹⁰⁹. В ходе реакции происходит внедрение молекулы тетрафторэтилена по связи $\text{Sn}-\text{Mn}$:



Образующееся соединение легко разлагается с выделением марганецорганического димера:



который, по мнению авторов, имеет «мостиковую» структуру:



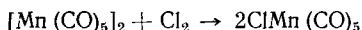
ИК спектры поглощения этих соединений изучены очень подробно¹¹⁰⁻¹¹⁴. Имеются также данные о спектрах ЯМР F^{19} ряда этих соединений¹¹⁴⁻¹¹⁶.

Химические свойства перфторалкил- и перфторацилпроизводных марганецпентакарбонила в общем не отличаются от свойств их углеводородных аналогов¹¹⁷⁻¹²¹.

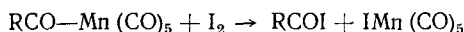
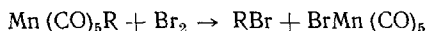
VI. ГАЛОГЕНКАРБОНИЛЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Галогенпроизводные карбонила марганца

При взаимодействии декакарбонилдимарганца с галогенами образуются галогенкарбонилы марганца¹²²:

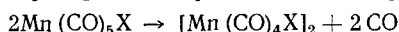


Другими методами получения этих соединений являются реакции алкил- и ацилмарганецпентакарбониллов с галогенами⁸⁹:

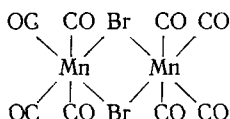


а также нагревание декакарбонилдимарганца с CCl_4 , CHCl_3 и другими галогензамещенными углеводородами при УФ облучении⁴².

При комнатной температуре галогенмарганецкарбонилы стабильны по отношению к влаге и кислороду воздуха. При нагревании происходит постепенное отщепление окиси углерода с образованием димерных галогенкарбониллов:

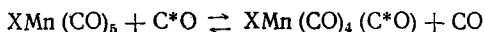


Димерные галогениды карбонила марганца имеют мостиковую структуру¹²³:



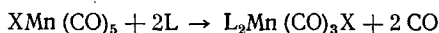
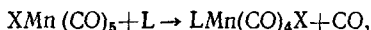
Расстояние Мп—Вг составляет $2,526 \pm 0,005 \text{ \AA}$, расстояние Мп... Мп равно $3,74 \text{ \AA}$, что значительно превышает расстояние Мп—Мп в молекуле декакарбонилдимарганца.

Изучена кинетика изотопного обмена между молекулами галогенмарганецпентакарбониллов и окисью углерода^{40,124}:

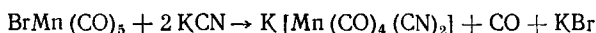


Установлено, что скорость обмена окиси углерода зависит от атомного радиуса атома галогена; в ряду Cl, Br, I интенсивность обмена уменьшается в соотношении $200:8:1^{40}$.

Присоединение атома галогена к марганецпентакарбонильной группе делает СО-группы несколько более подвижными, чем в исходном декакарбониле марганца. Взаимодействие галогенкарбониллов марганца с различными лигандами (L), обладающими неподеленной парой электронов, приводит к замещению одной или двух карбонильных групп:



Возможно также замещение одной карбонильной группы и атома галогена¹²⁵:



ИК спектры галогенмарганецпентакарбониллов^{126–128} подтверждают предположение о том, что аксиальный карбонил в марганецпентакарбонильной группе более прочно связан с атомом марганца, чем экваториальные группы.

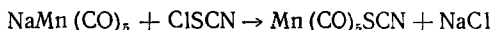
2. Нитрато- и тиоциановые соединения

Эдисон и сотр.^{129, 130} получили стабильный нитратомарганецпентакарбонил при взаимодействии декакарбонилдимарганца с окисью азота:

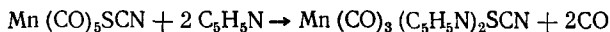


Нитратомарганецпентакарбонил — светло-желтое кристаллическое вещество, разлагающееся в вакууме при нагревании выше 55° . Он растворим в полярных растворителях, но нерастворим в CS_2 и алифатических углеводородах. В растворах легко сольватируется, образуя комплексы $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Solv}]^+\text{NO}_3^-$. ИК спектр этого соединения подтверждает присутствие в нем как карбонильных групп (ν_{CO} — 2060 и 2002 см^{-1}), так и нитрогруппы (ν_{NO_2} — 1486 , 1284 , 1010 и 805 см^{-1}), связанных с атомом марганца.

Фарона и Войццки^{131, 132} реакцией натриймарганецпентакарбонила с тиоцианхлоридом синтезировали роданидо-S-марганецпентакарбонил:



золотисто-желтое кристаллическое вещество с т. разл. 156° , растворимое в полярных растворителях. Это соединение устойчиво на воздухе в темноте, на свету медленно разлагается. При взаимодействии роданидо-S-марганецпентакарбонила с электронодонорными лигандами, например с трифенилфосфином или пиридином, происходит замещение карбонильных групп:



Интересно отметить, что при взаимодействии $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ с дитиоцианом $[\text{SCN}]_2$ вместо ожидаемого роданидо-S-марганецпентакарбонила происходит образование полимерного соединения.

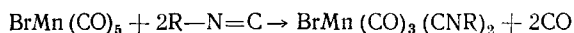
VII. ПРОДУКТЫ ЗАМЕЩЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП

Реакции замещения карбонильных групп широко распространены в химии карбониллов металлов. Окись углерода может легко быть замещена на различные лиганды, обладающие электронодонорными свойствами. Как правило, замещение карбонильной группы в производных пентакарбонила марганца не сопровождается изменением степени окисления атома металла. Полное замещение всех карбонильных групп происходит только в редких случаях; обычно замещается только одна или две СО-группы. По-видимому, это связано с увеличением прочности связи $\text{Mn}—\text{C}$ при введении электронодонорного лиганда вследствие увеличения удельного веса структур типа ^{133, 134}:

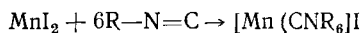


1. Изонитрильные и нитрильные комплексы

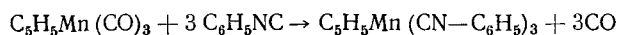
Изонитрилы $\text{R}-\text{N}=\text{C}$ являются самыми близкими аналогами окиси углерода, поэтому они должны были бы легко замещать СО в карбонилах металлов. Однако полное замещение карбонильных групп на алкилизонитрильные осуществлено лишь для тетракарбонила никеля ¹³⁵. В производных карбонила марганца можно заместить только две карбонильные группы ¹²⁵:



Образованию продуктов более полного замещения окиси углерода не препятствует низкая стабильность изонитрильных комплексов, так как известны ¹³⁶ ионные изонитрильные комплексы марганца, не содержащие карбонильных групп:



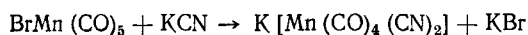
Кроме того, Посон и Стаббс ¹³⁷ получили изонитрильный аналог циклопентадиенилмарганецтрикарбонила:



который представляет собой стабильное кристаллическое вещество с т. пл. 97°.

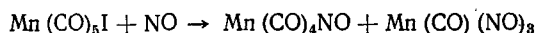
Таким образом, имеющиеся данные позволяют предположить, что трудность дальнейшего замещения карбонильных групп на изонитрильные связана с повышением прочности связей $\text{Mn}-\text{C}$.

Были получены также продукты замещения карбонильных групп в производных карбонила марганца на нитрильные группы ¹²⁵:



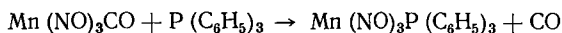
2. Нитрозильные производные карбонила марганца

При взаимодействии карбонилгалогенидов с окисью азота можно получить нитрозильные производные карбонила марганца ^{138, 139}:



Нитрозилмарганецтетракарбонил $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$ — светло-желтая жидкость с т. пл. — $1,5 \div 0^\circ$, тринитрозилмарганецкарбонил $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ — кристаллическое вещество, плавящееся при 27° . ИК спектры этих соединений были изучены Беком и Лоттесом¹⁴⁰.

В смешанных нитрозилкарбонильных комплексах марганца можно провести дальнейшее замещение карбонильных групп на различные лиганды:

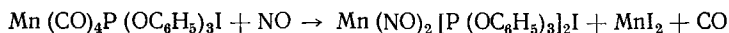


Другим методом получения продуктов полного замещения карбонильных групп является реакция замещенных производных карбонила марганца с окисью азота^{141–143}:



где $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3$ и т. п.

Галоидное производное нитрозила марганца было получено¹⁴⁴ реакцией между трифенилфосфитидмарганецтетракарбонилем и окисью азота:



3. Замещение карбонильной группы азотсодержащими соединениями

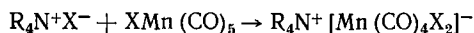
Кроме N-содержащих соединений с кратными связями, реакции которых с производными карбонила марганца описаны выше, в реакцию замещения карбонильных групп могут вступать также соединения, в которых атом азота обладает неподеленной парой электронов, например амины, пиридин и т. п.

Аммиак реагирует с $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ при 70° и давлении 35 атм с образованием $(\text{NH}_3)_3\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$ (т. разл. $\sim 190^\circ$). Аналогичным образом получены $(\text{NH}_3)_3\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cl}$, $(\text{NH}_3)_3\text{Mn}(\text{CO})_3\text{I}$, а также $\text{Mn}(\text{CO})_4-(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ ¹²⁵ и $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ¹⁴⁶.

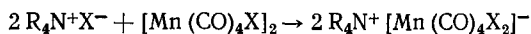
Аналогично протекает реакция и с различными аминами^{125, 147–150}:



Четвертичные аммониевые соли реагируют с галогенмарганецпентакарбонилами с образованием кристаллических солей¹⁵¹:

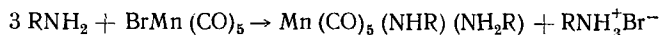


Такие же продукты получают при действии четвертичных аммониевых солей на биядерные карбонилгалогениды марганца:



С декакарбонилем марганца эта реакция идет с образованием комплекса $(\text{R}_4\text{N}_2)[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{X}]_2$.

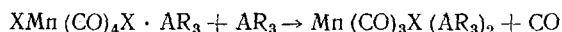
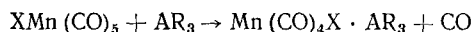
Недавно Анджеличи сообщил¹⁰³ о получении продуктов присоединения первичных аминов к броммарганецпентакарбонилу:



($\text{R} = \text{CH}_3$, *изо*- C_4H_7 , *п*- и *трет*- C_4H_9 , циклогексил или $\text{RNH}_2 =$ этилендиамин). В результате этих реакций выделены диамагнитные соединения; если предполагаемая структура этих соединений верна, то они являются первым примером устойчивых комплексов карбонила марганца с координационным числом, равным семи, причем число электронов у атома марганца превышает число электронов у атома криптона.

4. Производные фосфора, мышьяка и сурьмы

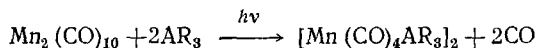
Наиболее хорошо изучены продукты замещения карбонильных групп в молекулах производных карбонила марганца на различные алкил- и арилзамещенные фосфины, арсины и стибины. Эти соединения легко образуются при непосредственном взаимодействии декакарбонилдимарганца или его производных, например галогенидов, с соответствующими лигандами^{125, 152, 153}:



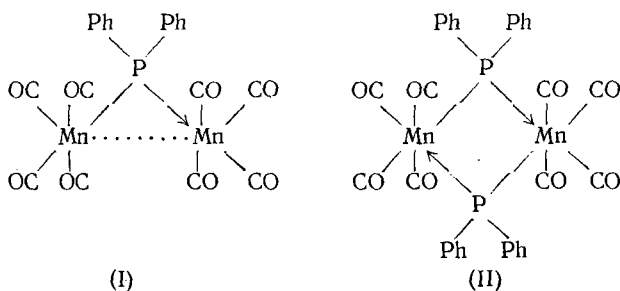
где X=Cl, Br, I; A=P, As, Sb; R=алкил, арил.

Анджеличи и Басоло установили¹⁵⁴ зависимость скорости замещения карбонильных групп от природы лиганда: $\text{Ph}_3\text{P} > \text{Ph}_3\text{As} \sim \text{Bu}_3\text{P} \sim \text{Ph}_2\text{PCl} > \text{P}(\text{OPh})_3 \sim \text{Ph}_3\text{Sb} > \text{PhPCl}_2 \sim \text{P}(\text{OBu})_3 > \text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_3$.

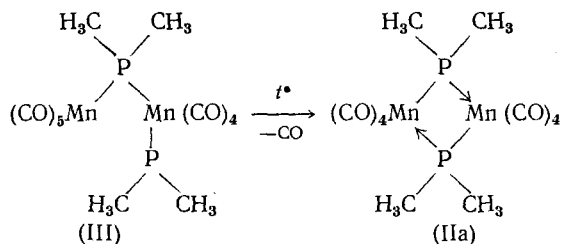
При УФ облучении реакция замещения CO-групп приводит к образованию димерных продуктов^{155, 156}



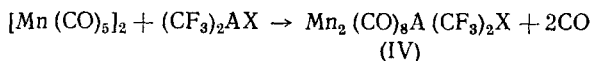
Эта реакция, по-видимому, идет ступенчато. Грину и Мелвин-Хьюзу¹⁵⁷ удалось выделить при взаимодействии дифенилхлорфосфина с натриймарганцепентакарбонилем два продукта ступенчатого замещения окиси углерода, которым приписаны структуры (I) и (II):



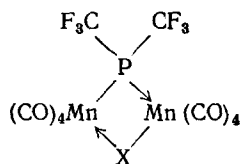
Позднее было показано¹⁵⁸, что «двухмостиковое» соединение (IIa) образуется через промежуточный карбонильный комплекс (III), содержащий только одну «мостиковую» диметилфосфиновую группу:



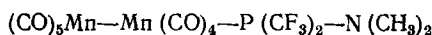
Биядерные перфторметилфосфин- и арсинзамещенные производные карбонила марганца были синтезированы¹⁵⁹⁻¹⁶¹ по реакции:



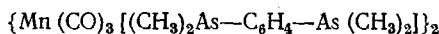
где $A=P$, As ; $X=Cl$, Br , I , SCF_3 , $SeCF_3$ или $P(CF_3)_2$. Комплексы этого типа имеют, по-видимому, «двухмостиковую» структуру:



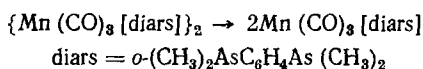
В отличие от них соединение $Mn_2(CO)_9P(CF_3)_2N(CH_3)_2$, полученное при взаимодействии декакарбонилдимарганца с бис-(перфторметил)-диметиламинофосфином¹⁶¹, не содержит «мостиковых» фосфиновых групп. Вероятно, это соединение имеет линейное строение:



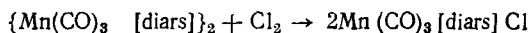
При повышенной температуре декакарбонилдимарганец реагирует с *о*-фенилен-бис-(диметиларсином)^{162,163} с образованием диамагнитного димерного продукта:



который при дальнейшем нагревании переходит в парамагнитный мономер:



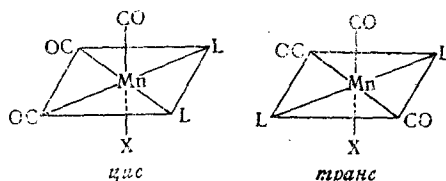
Димерный комплекс реагирует в хлороформе со свободными галогенами:



при действии избытка галогена происходит постепенное замещение CO-групп с образованием $Mn(CO)_2[diars]Cl_2$ и $Mn[diars]Cl_3$.

Аналогичные соединения были получены при взаимодействии декакарбонилдимарганца с 1,2-бис-(дифенилфосфино)этаном¹⁶⁴⁻¹⁶⁶.

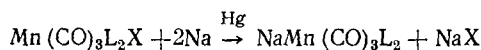
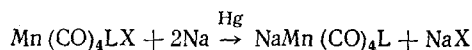
Моноядерные соединения общей формулы $Mn(CO)_3L_2X$ могут существовать в виде стереоизомеров¹⁶⁷⁻¹⁶⁹:



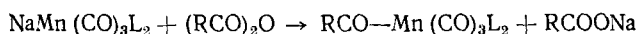
Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров, образующихся в результате ступенчатого замещения карбонильных групп, зависит от природы присоединяемого лиганда. Так, при замещении CO-групп трифенилфосфином образуется, главным образом, *транс*-изомер, тогда как пиридиновый комплекс существует лишь в *цис*-форме¹⁶⁷⁻¹⁶⁸. Вероятно, устойчивость того или иного стереоизомера зависит прежде всего от стерических факторов.

Химические свойства фосфинзамещенных производных карбонила марганца и их As- и Sb-содержащих аналогов в основном аналогичны

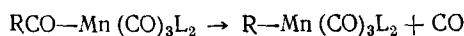
свойствам самого карбонила марганца и других его производных^{166, 170}. При взаимодействии их с амальгамой натрия образуются соответствующие соли:



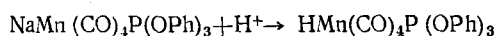
исходя из которых можно получать различные алкил- и ацилпроизводные:



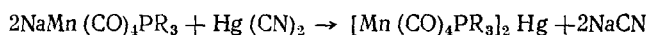
Ацилпроизводные при нагревании способны также превращаться в алкилпроизводные, теряя молекулу окиси углерода:



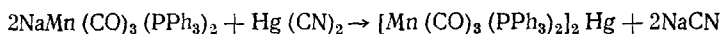
При гидролизе натриевой соли трифенилфосфинмарганецтетракарбонила был получен¹⁷⁰ соответствующий карбонилгидрид:



Натриевые соли могут быть использованы для синтеза ртутных производных карбонила марганца:

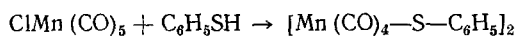


Аналогичные ртутные производные были получены и для соединений карбонила марганца, содержащих две молекулы лиганда:

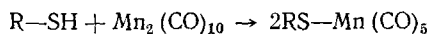


5. Соединения, содержащие серу и теллур

Первое производное карбонила марганца, содержащее связь Мп—S, было синтезировано Хибером и Шроппом¹²⁵ по реакции:

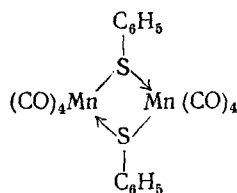


В дальнейшем эта реакция была применена к декакарбонилдимарганцу^{171, 172}:

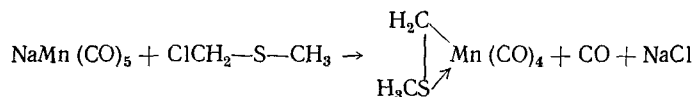


где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , C_6H_5 и $p\text{—CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4$.

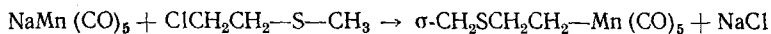
С помощью реакций карбонила марганца с соединениями, содержащими два атома серы [1,2-бис-(фенилтио)-этаном¹⁶⁴, дитианом¹⁷³ и др.] были синтезированы биядерные «мостиковые» соединения, подобные биядерным соединениям, содержащим фосфин или арсин:



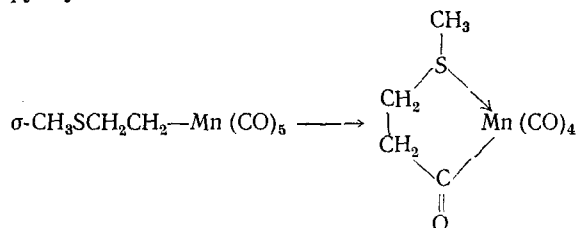
Кинг и Биснетт¹⁷⁴ синтезировали соединения, в которых атом серы связан с атомом марганца посредством π -связи:



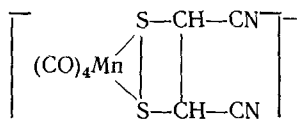
При взаимодействии натриймарганецпентакарбонила с S-содержащими галоидалкилами сначала образуется соединение с σ -связью:



которое при УФ облучении переходит в π -производное, содержащее ацильную карбонильную группу:



Наконец, реакцией между трифенилфосфинброммарганецтетракарбонилем и *цис*-1,2-дицианэтил-1,2-дитиолятом натрия был получен¹⁷⁵ комплексный анион



в котором атом марганца связан одновременно с двумя атомами серы.

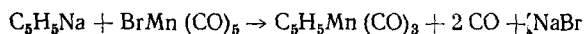
Таковыми же методами можно получать производные марганецпентакарбонила, содержащие связь Mn—Te ¹⁷⁶ и Mn—Se .

VIII. π -УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНИЛА МАРГАНЦА

Кроме описанных в разд. V органических производных карбонила марганца, в которых атом углерода связан с атомом металла с помощью σ -связи, известен ряд соединений, в которых связь между атомом марганца и углеводородной группой осуществляется посредством π -электронов атомов углерода.

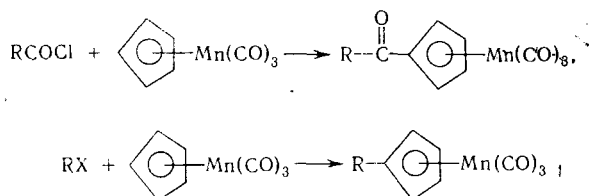
π -Связь между органическими группами и марганецпентакарбонильной группой, так же как и в других «сэндвичевых» соединениях, возможна лишь в том случае, когда лиганд имеет копланарную конфигурацию¹⁷⁷.

Наиболее хорошо изученным π -комплексом карбонила марганца является циклопентадиенилмарганецтрикарбонил (ЦМТ), $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$. В настоящее время известен ряд методов его получения, но одним из наиболее удобных является реакция между галогенмарганецпентакарбонилами с циклопентадиенидом натрия¹⁷⁸ или таллия¹⁷⁹:

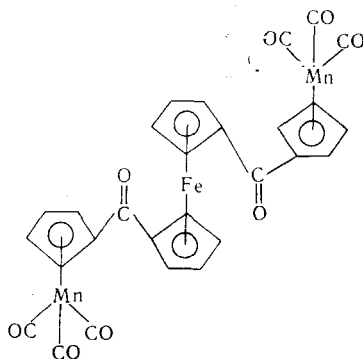


Химия ЦМТ и его производных описана подробно^{180, 181}, поэтому мы укажем только на некоторые реакции этого соединения.

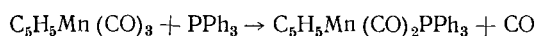
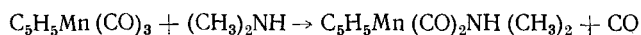
При взаимодействии ЦМТ с различными алкилирующими или ацилирующими агентами можно вводить различные заместители в циклопентадиенильное кольцо¹⁸²:



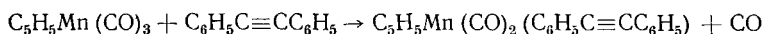
С помощью этого метода был осуществлен синтез самых различных соединений, содержащих марганецтрикарбонильную группу. Так, например, Кейсу и сотр.¹⁸³ удалось получить соединение, содержащее, кроме марганецтрикарбонильных групп, ферроценовый «сэндвич»:



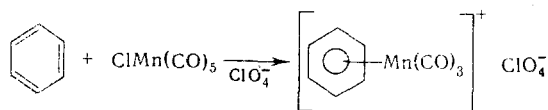
Циклопентадиенильное кольцо в молекуле ЦМТ проявляет все свойства, характерные для ароматических систем. В то же время наличие в молекуле карбонильных групп, связанных с атомом металла, позволяет проводить реакции, характерные для карбониллов металлов, например, замещение СО-групп на электронодонорные лиганды¹⁸⁴:



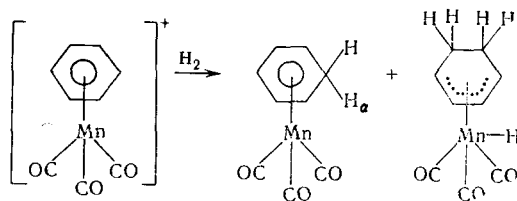
Штрмайер и фон Хобе¹⁸⁵ провели замещение окиси углерода в ЦМТ на дифенилацетилен:



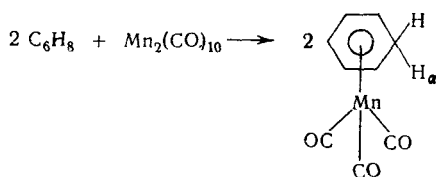
Кроме циклопентадиенильного кольца образовывать π -комплексы с карбонилем марганца могут и другие ароматические системы¹⁸⁵. Углеводороды ряда бензола образуют либо комплексы типа $\pi\text{-Ar-Mn(CO)}_4$ ¹⁸⁶, либо катионы $[\pi\text{-Ar-Mn(CO)}_3]^+$ ¹⁸⁷. Так, например, бензол реагирует с ClMn(CO)_5 в присутствии катализаторов реакции Фриделя — Крафта по уравнению:



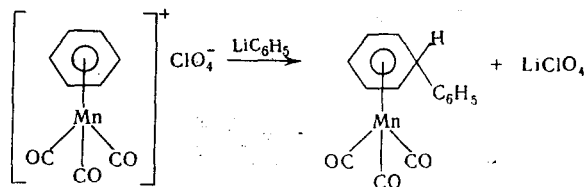
При восстановлении этого катиона боргидридом натрия¹⁸⁸ или водородом на никеле Ренея образуется π -циклогексадиенмарганецтрикарбонил (т. пл. 78°) и небольшие количества π -циклогексадиенилмарганецтрикарбонилгибрида (разлагается при 95°):



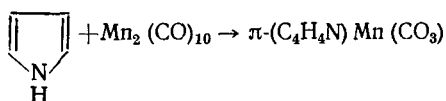
Первое из этих соединений можно также легко получить при взаимодействии декакарбонилмарганца с циклогексадиеном¹⁸⁹:



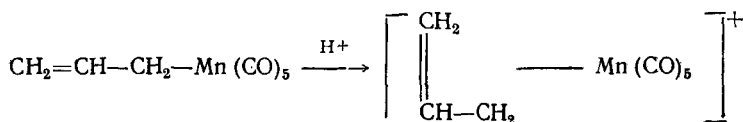
Стабилизация катиона бензолмарганецтрикарбонила может осуществляться также при присоединении в α -положение различных заместителей, например, метильной¹⁹⁰ или фенильной¹⁹¹ групп:



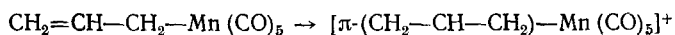
Джоши и сотр.^{192, 193} синтезировали ряд производных гетероциклических соединений и карбонила марганца с π -связью:



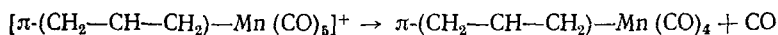
Образовывать π -комплексы с карбонилем марганца могут не только ароматические системы, но и различные ациклические непредельные системы. Предполагается, что этиленмарганецпентакарбонильный катион, о котором шла речь выше (см. раздел IV, 1), образующийся при взаимодействии этилена с карбонилем марганца⁵⁶, а также при отщеплении протона от этилмарганецпентакарбонила при действии тетрафторбората трифенилметила¹⁹⁴, является π -комплексом. Установлено¹⁹⁵, что аналогичный катион образуется при действии перхлорной кислоты на σ -аллилмарганецпентакарбонил:



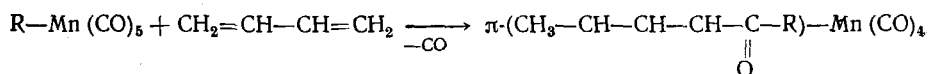
Стабильные π -аллильные комплексы карбонила марганца были получены при нагревании соответствующих σ -алкильных производных $R-Mn(CO)_5$ под действием УФ облучения^{85, 52, 196}. По-видимому, эта реакция идет через образование промежуточного нестабильного катиона:



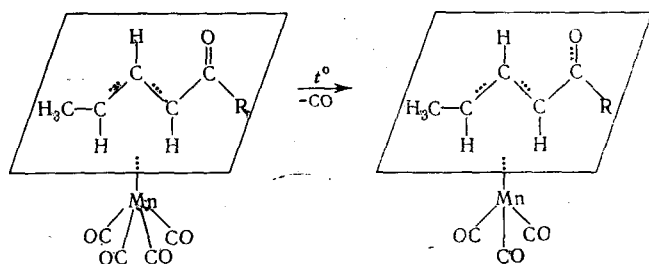
который затем стабилизируется, отщепляя одну молекулу окиси углерода:



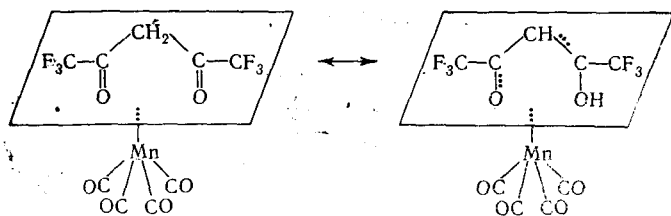
Аналогичные π -комплексы были получены при взаимодействии диеновых соединений с алкил- или арилпроизводными пентакарбонила марганца¹⁹⁷:



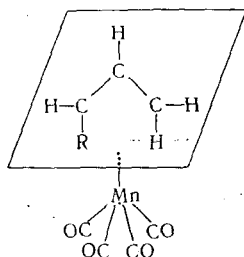
При нагревании подобного соединения ($R=C_6H_5$) выше 110° происходит отщепление одной молекулы окиси углерода, причем стабилизация образующегося трикарбонильного комплекса происходит, по-видимому, за счет взаимодействия π -орбиталей кетонной карбонильной группы с d -электронами атома марганца:



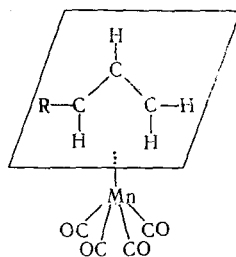
Подобное же образование π -связи за счет π -электронов ацильного карбонила наблюдается, вероятно, и у гексафторацетилацетонмарганец-тетракарбонила, который синтезировали Килнер и Войцickи¹⁹⁸:



От соответствующих σ -аллильных комплексов π -аллильные соединения карбонила марганца отличаются прежде всего копланарным расположением атомов углерода в органической части молекулы. Некоторые исследователи допускают^{192, 193} возможность существования для высших гомологов π -аллильных производных карбонила марганца различных стерео-изомеров:



анти-1-алкил-π-аллил-марганецтетракарбонил



син-1-алкил-π-аллил-марганецтетракарбонил

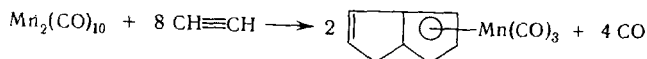
Однако такое предположение вряд ли является обоснованным, так как у родственных π-аллильных комплексов карбонила марганца «сэндвичевых» соединений, например у ферроцена и циклопентадиенилмарганецтрикарбонила, такие изомеры отсутствуют¹⁹⁹.

π-Аллильные комплексы обладают, по сравнению с соответствующими σ-аллилмарганецпентакарбонилами, несколько большей стабильностью. Температуры кипения (плавления) у них, как правило, выше, чем у соединений с σ-связью. ИК спектры поглощения и спектры ЯМР указывают на выравнивание одинарных и двойных связей в органических заместителях. Для сравнения в таблице приведены некоторые физико-химические характеристики σ- и π-аллилмарганецкарбониллов.

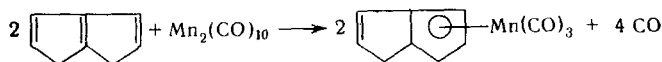
Физико-химические свойства σ- и π-аллилмарганецкарбониллов

Характеристика	σ-CH ₂ =CHCH ₂ Mn(CO) ₅	π-(CH ₂ =CHCH ₂)—Mn(CO) ₄
Внешний вид	Жидкость	Кристаллы
Т. пл. (кип.), °С	25/10 ⁻³	55—56
ИК спектр поглощения, см ⁻¹	1620	1505
ν C≡C	2110, 2079, 2024, 2004	2110, 2060, 2049, 1950
ν C=O	6,14 (секстет)	4,80 (секстет)
Спектр ПМР, τ, м. д.	4,68 (триплет)	2,76 (дуплет)
	1,81 (дуплет)	1,77 (дуплет)

Наконец, необходимо остановиться на весьма своеобразной реакции карбонила марганца с ацетиленом^{200–202}, с помощью которой можно получать самые различные производные циклопентадиенилмарганецтрикарбонила. При 150° и давлении 40–45 атм ацетилен образует с Mn₂(CO)₁₀ или с CH₃Mn(CO)₅ π-дигидропенталенилмарганецтрикарбонил:

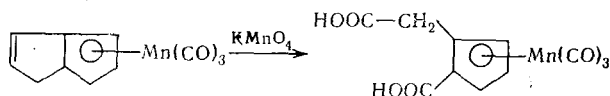


Это же соединение было получено Римшнейдером²⁰¹ непосредственно из дигидропенталена и карбонила марганца:

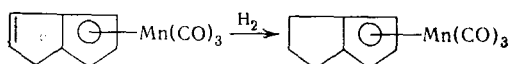


Аналогичные комплексы получены из азулена и индена^{203–205}.

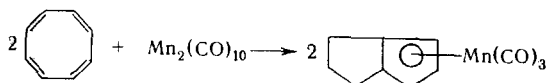
Окисление π -дигидропенталиенилмарганецтрикарбонила приводит к получению производных циклопентадиенилмарганецтрикарбонила:



При восстановлении π -дигидропенталенилмарганецтрикарбонила над никелем Рэнея образуется π -тетрагидропенталенильное производное²⁰⁶:



который также может быть синтезирован при взаимодействии карбонила марганца с циклооктатетраеном:



IX. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ АТОМ БОРА

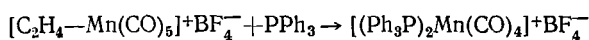
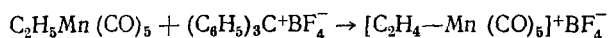
С большинством соединений бора карбонил марганца может вступать во взаимодействие только как донор электронов. Так, при реакции эфира борана с натриймарганецпентакарбонилем был получен²⁰⁷ неустойчивый комплекс $[\text{H}_3\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5][(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$, разлагающийся с выделением диборана уже при -25° . Аналогичным образом был синтезирован комплекс, в котором одна карбонильная группа замещена на трифенилфосфин:



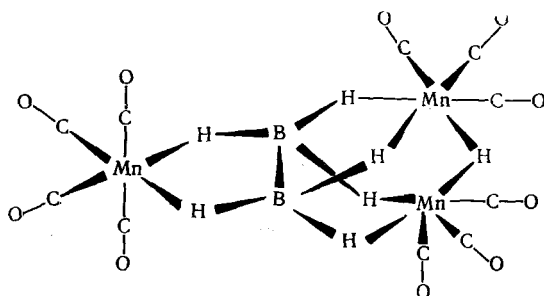
Нёт и Шмидт²⁰⁸ выделили несколько соединений, содержащих σ -связь бор — марганец, в которых атом бора связан с диметиламиногруппой или атомами хлора и брома.

При взаимодействии дифенил- и ди-*n*-бутилборхлорида с натриймарганецпентакарбонилем происходит полное отщепление CO-групп с образованием соединений типа $(\text{R}_2\text{B}-\text{Mn})_2$.

Были также получены ионные комплексы производных карбонила марганца, в которых тетрафторид бора является анионом¹⁹⁴:

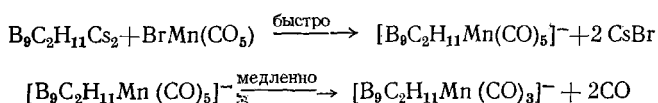


Интересный комплекс боргидрида с карбонилем марганца $\text{B}_2\text{H}_7\text{Mn}_3(\text{CO})_{10}$ был недавно синтезирован²⁰⁹. Это соединение стабильно только в отсутствие воздуха. Исследования с помощью метода дифракции электронов показали, что атомы марганца и бора связаны друг с другом посредством водородных мостиков:



Расстояния В—Мп в этом соединении равны $2,30 \pm 0,02$ Å, длина связи В—В составляет $1,76 \pm 0,03$ Å, а атомы марганца находятся на расстоянии друг от друга всего лишь $2,845 \pm 0,003$ Å. Напомним, что длина связи Мп—Мп в молекуле декакарбонилдимарганца равна $2,923 \pm 0,003$ Å.

Недавно был синтезирован²¹⁰ борорганический аналог цикlopентадиенилмарганецтрикарбонила:



Х. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНИЛА МАРГАНЦА

Так как производные карбонила марганца сравнительно мало изучены, об их широком промышленном применении говорить еще рано. Однако уже сейчас имеются некоторые перспективы использования этих соединений.

В 1956—1957 г. появились первые сообщения^{211–214} о применении метилциклопентадиенилмарганецтрикарбонила и его производных в качестве антидетонаторов. В настоящее время проводятся большие работы по промышленному применению цикlopентадиенилмарганецтрикарбонила, который почти в два раза эффективнее, чем широко применяемый в настоящее время для этой цели тетраэтилсвинец; к тому же он обладает значительно меньшей токсичностью²¹⁵. Имеются данные^{216, 217} о применении в качестве антидетонаторов и других производных карбонила марганца, не содержащих цикlopентадиенильного кольца, в том числе и самого $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Некоторое применение находят производные карбонила марганца как присадки к смазочным маслам²¹⁸.

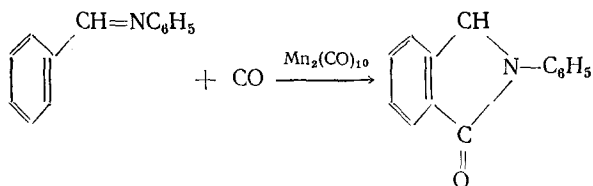
Кроме этого, различные соединения, содержащие связь М—СО, постепенно находят все более широкое применение в качестве катализаторов различных процессов. В настоящее время известно более пятидесяти типов реакций, катализируемых карбонилами металлов^{199, 219}, причем многие из них идут с участием карбонила марганца. Наиболее важные из этих процессов приведены ниже.

а. Карбонилирование органических соединений

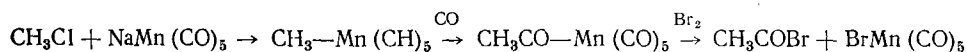
Карбонил марганца и его производные могут служить в качестве источника карбонильных групп для различных процессов карбонилирования. Так, например, при взаимодействии декакарбонилдимарганца с избытком диметиламина образуется диметилформамид^{219, 220}:



Перенос окиси углерода может происходить также каталитически в присутствии карбонила марганца при повышенном давлении СО и нагревании до 200—250°. Примером такого переноса может служить реакция карбонилирования фенилимина бензальдегида ²²¹:

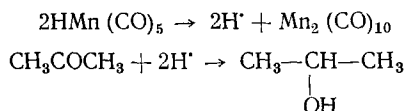


Кроме аминов с помощью производных карбониллов металлов можно карбонилировать и другие органические соединения, например алкилгалогениды ^{222, 223}:



б. Реакции гидрирования

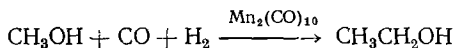
В присутствии карбонилгидрида марганца можно осуществлять гидрирование различных органических соединений. При наличии акцепторов протонов $\text{HMn}(\text{CO})_5$ разлагается с образованием декакарбонилдимарганца, а отщепляющийся атом водорода переносится на акцептор:



При повышенных температурах процесс гидрирования может идти автокаталитически ^{223, 224}.

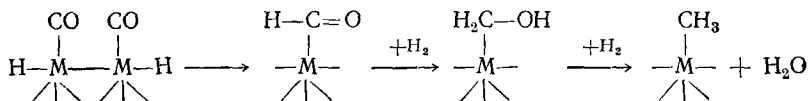
в. Перенос окиси углерода и водорода (синтез Фишера — Тропша).

Примером одновременного переноса СО и водорода может служить синтез этилового спирта из метанола, окиси углерода и водорода в присутствии карбонила марганца ^{225, 226}:

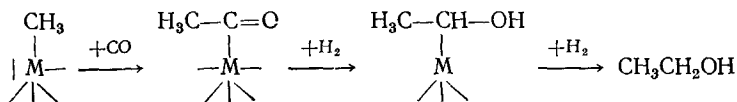


Механизм этой реакции можно представить в виде следующей схемы:

а. Образование $\text{CH}_3\text{—}$ из СО и H_2 :



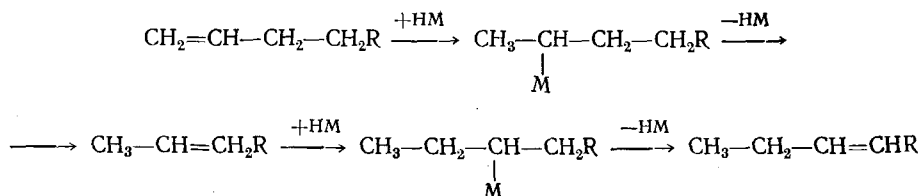
б. Рост цепи:



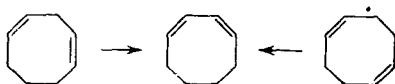
Вероятно, эта реакция может служить методом получения высших спиртов.

г. Изомеризация олефинов

Изомеризация олефинов происходит через присоединение по двойной связи органической молекулы карбонилгидрида металла (НМ) с последующим отщеплением его по следующей схеме:



Виттенберг и Зейбт²²⁷ провели изомеризацию 1,4- и 1,5-циклооктадиена в присутствии декакарбонилдмарганца в 1,3-циклооктадиен:



д. Полимеризация олефинов

Возможность применения карбонилы металлов в качестве катализаторов полимеризации непредельных соединений пока изучена мало. Бэмфорд и сотр.^{228, 229} провели полимеризацию метилметакрилата в присутствии карбонилы марганца и рения в полярных растворителях и обнаружили, что они оказывают стереорегулирующий эффект на процессы радикальной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Бланшар, Усп. химии, **7**, 1464, 1938.
2. Н. А. Белозерский, Карбонилы металлов, Металлургиздат, М., 1958.
3. Современная химия координационных соединений, ред. Дж. Льюис и Дж. Уилкинсон, ИЛ, М., 1963.
4. Химия металлорганических соединений, ред. Г. Цейсс, «Мир», М., 1964.
5. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond., p. 331, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1960.
6. Ч. Коулсон, Валентность, «Мир», М., 1965, стр. 229.
7. N. Flitcroft, D. K. Huggins, H. D. Kaesz, Inorg. Chem., **3**, 1123 (1964).
8. L. F. Dahl, R. E. Rundle, E. Acta Crystallogr., **1963**, 419.
9. L. F. Dahl, E. Ishishi, R. E. Rundle, J. Chem. Phys., **26**, 1750 (1957).
10. F. A. Cotton, R. R. Monchamp, J. Chem. Soc., **1960**, 533.
11. F. A. Cotton, A. Liehr, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 141 (1960).
12. H. B. Gray, J. Bernal, E. Billig, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3404 (1962).
13. H. B. Gray, E. Billig, A. Wojcicki, M. Farona, Canad. J. Chem., **41**, 1281 (1963).
14. W. Hieber, K. Wollmann, Ber., **95**, 1552 (1962).
15. R. B. King, Organometallic Syntheses, v. 1, p. 89, Academic Press, N. Y.—L., (1965).
16. D. T. Hurd, G. W. Sentell, F. J. Norton, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1899 (1949).
17. E. O. Brimm, M. A. Lynch, W. J. Sesni, Там же, **76**, 3831 (1954).
18. M. A. Lynch, Ам. пат. 2825631 (1958); РЖХим., **1959**, 83634.
19. V. F. Hnizda, Ам. пат. 2822247 (1958); РЖХим., **1959**, 83180.
20. G. G. Ecke, Ам. пат. 2963346 (1960); С. А., **55**, 7778b (1961).
21. V. F. Hnizda, Ам. пат. 3113840 (1963); С. А., **60**, 6521d (1964).
22. J. F. Cordes, D. Neubauer, Naturforsch., **17b**, 791 (1962).
23. Пат. ФРГ 1159922 (1963); С. А., **60**, 6523d (1964).
24. H. E. Podall, H. B. Prestridge, H. Shapiro, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2057 (1961).
25. Англ. пат. 891596 (1962); С. А., **58**, 2184b (1963).

26. Пат. ФРГ 1133355 (1962); С. А., 59, 4840е (1963).
27. R. D. Closson, G. G. Еске, Ам. пат. 2880066; РЖХим., 1961, 2М340.
28. R. D. Closson, G. R. Buzbee, G. G. Еске, Ам. пат. 2880067; РЖХим., 1961, 4Л91.
29. P. L. Pruet, J. E. Wyman, Ам. пат. 3053629 (1962); С. А., 58, 273а (1962).
30. H. E. Podall, H. Shapiro, Ам. пат. 2952519 (1960); РЖХим., 1961, 22Л86.
31. H. E. Podall, H. Shapiro, Ам. пат. 2952520; (1960); РЖХим., 1961, 22Л87.
32. H. E. Podall, I. H. Dunn, H. Shapiro, J. Am. Chem. Soc., 82, 1325 (1960).
33. H. E. Podall, Ам. пат. 2952522 (1960); РЖХим., 1961, 22Л89.
34. A. P. Giraitis, H. E. Podall, J. org. Chem., 26, 2587 (1961).
35. A. P. Giraitis, H. E. Podall, Ам. пат. 3028220 (1962); РЖХим., 1963, 12Н80.
36. L. Parts, Ам. пат. 3135581 (1964); С. А., 61, 7983b (1964).
37. W. Wilson, Naturforsch., 13b, 349 (1958).
38. R. Bramley, B. N. Figgis, R. S. Nyholm, Trans. Faraday Soc., 58, 1893 (1962).
39. W. Hieber, G. Wagner, Naturforsch., 12b, 478 (1957).
40. W. Hieber, W. Beck, G. Zeitler, Angew. Chem., 73, 364 (1961).
41. W. Hieber, G. Wagner, Пат. ФРГ 1058487 (1959); РЖХим., 1961, 21Л88.
42. W. Hieber, G. Wagner, Naturforsch., 13b, 339 (1958).
43. J. B. Wilford, A. Forster, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., 1965, 6519.
44. W. F. Edgell, G. Asato, W. Wilson, C. Angell, J. Am. Chem. Soc., 81, 2022 (1959).
45. F. A. Cotton, J. L. Dunn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 833.
46. D. K. Huggins, H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., 86, 2734 (1964).
47. S. J. La Placa, J. A. Ibers, W. C. Hamilton, Там же, 86, 2288 (1964).
48. S. J. La Placa, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, Inorg. Chem., 3, 1491 (1964).
49. W. Hieber, G. Wagner, Naturforsch., 13b, 394 (1958).
50. W. R. McClellan, J. Am. Chem. Soc., 83, 1598 (1961).
51. W. Hieber, G. Wagner, Naturforsch., 13b, 839 (1958).
52. W. Hieber, G. Wagner, Ann., 618, 24 (1958).
53. W. Hieber, W. Schropp, Ber., 93, 455 (1960).
54. W. Hieber, W. Schropp, Naturforsch., 15b, 271 (1960).
55. W. Hieber, J. G. Floss, Ztschr. anorg. Chem., 291, 314 (1957).
56. E. O. Fischer, K. Öfele, Angew. Chem., 73, 581 (1961).
57. E. O. Fischer, K. Fichtel, K. Öfele, Ber., 95, 249 (1962).
58. R. B. King, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1296 (1963).
59. T. Kruck, M. Höfler, Ber., 96, 3035 (1963).
60. T. Kruck, M. Noack, Там же, 97, 1693 (1964).
61. T. Kruck, M. Höfler, Там же, 97, 2289 (1964).
62. R. D. Gorsich, Ам. пат. 3033885 (1962); С. А., 57, 13803а (1962).
63. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Б. Антонова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2309.
64. A. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., 85, 2021 (1963).
65. R. D. Gorsich, Там же, 84, 2486 (1962).
66. R. D. Gorsich, Там же, 82, 3833 (1960).
67. R. F. Bryan, Proc. Chem. Soc., 1964, 232.
68. D. Seyferth, H. P. Hoffmann, K. Burton, J. F. Heling, Inorg. Chem., 2, 227 (1963).
69. B. J. Aylett, J. M. Campbell, Chem. Commun., 1965, 217.
70. B. T. Kilbourn, T. L. Blundell, H. M. Powell, Там же, 1965, 444.
71. A. S. Kasenally, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc., 1965, 5343.
72. A. S. Kasenally, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, J. Am. Chem. Soc., 86, 1884 (1964).
73. J. Lewis, R. S. Nyholm, Chem. a. Ind., 1961, 102.
74. J. Lewis, R. S. Nyholm, C. E. Coffey, J. Chem. Soc., 1964, 1741.
75. A. S. Kasenally и др., J. Chem. Soc., 1965, 3407.
76. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Я. Захарова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1122.
77. B. T. Kilbourn, H. M. Powell, Chem. a. Ind., 1964, 1578.
78. R. B. King, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, Там же, 1961, 747.
79. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, И. С. Коломников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 194.
80. K. K. Joshi, P. L. Pauson, Naturforsch., 17b, 565 (1962).
81. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. С. Бесчастнов, ДАН, 159, 377 (1964).
82. См. 4, стр. 580.
83. W. Hieber, G. Wagner, Пат. ФРГ 1053504 (1959); РЖХим., 1961, 18Л98.

84. F. Calderazzo, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1**, 30 (1962).
85. W. R. McClellan и др. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1601 (1961).
86. R. D. Closson, J. Kozikowski, T. H. Coffield, *J. Org. Chem.*, **22**, 598 (1957).
87. T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, Там же, **22**, 598 (1957).
88. R. D. Closson, T. H. Coffield, Ам. пат. 3007953 (1961); РЖХим., **1963**, 4Н85.
89. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1348.
90. R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1962 (1963).
91. R. D. Closson, T. H. Coffield, Ам. пат. 3029266 (1962); РЖХим., **1963**, 15Н59.
92. H. D. Kaesz, R. B. King, F. G. A. Stone, *Naturforsch.*, **15b**, 682 (1960).
93. W. Beck, W. Hieber, H. Tengler, Ber., **94**, 862 (1961).
94. W. Beck, R. E. Nitzschmann, G. Neumair, *Angew. Chem.*, **76**, 346 (1964).
95. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1356.
96. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Там же, **1964**, 2247.
97. F. Calderazzo, K. Noack, *J. organometall. Chem.*, **4**, 250 (1965).
98. T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, Special Publication, N 13, p. 226, London, The Chemical Soc., 1959 (I. C. C. C.).
99. R. J. Mawby, F. Basolo, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5043 (1964).
100. K. A. Kebly, A. H. Filbey, Там же, **82**, 4004 (1960).
101. R. J. Mawby, Там же, **86**, 3994 (1964).
102. F. Calderazzo, F. A. Cotton, Proc. 7-th Intern. Conference on Coord. Chem., p. 296, Stockholm, 1962.
103. R. J. Angelici, *Chem. Commun.*, **1965**, 486.
104. H. D. Kaesz, R. B. King, F. G. A. Stone, *Naturforsch.*, **15b**, 769 (1960).
105. P. M. Treichel, M. A. Chaudhari, F. G. A. Stone, *J. organometal. Chem.*, **1**, 98 (1963).
106. M. D. Rausch, *Inorg. Chem.*, **3**, 300 (1964).
107. P. W. Jolly, M. J. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5830.
108. G. Wilkinson, Ам. пат. 3113145 (1963); C. A., **60**, 5555c (1964).
109. M. C. Clark, J. H. Tsai, *Inorg. Chem.*, **4**, 389 (1965).
110. W. Hieber, W. Beck, E. Lindner, *Naturforsch.*, **16b**, 229 (1961).
111. L. E. Orgell, *Inorg. Chem.*, **1**, 25 (1962).
112. E. Pitcher, F. G. A. Stone, *Spectrochim. Acta*, **1961**, 1244.
113. E. Pitcher, F. G. A. Stone, Там же, **1962**, 585.
114. J. B. Wilford, F. G. A. Stone, *Inorg. Chem.*, **4**, 389 (1965).
115. J. B. Wilford, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 218.
116. E. Pitcher, A. D. Buckingham, F. G. A. Stone, *J. Chem. Phys.*, **36**, 124 (1962).
117. J. B. Wilford, F. G. A. Stone, *J. organometal. Chem.*, **2**, 371 (1964).
118. R. B. King, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 69.
119. P. M. Treichel, E. Pitcher, F. G. A. Stone, *Inorg. Chem.*, **1**, 511 (1962).
120. J. B. Wilford, A. Forster, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6519.
121. H. C. Clark, J. H. Tsai, W. S. Tsang, *Chem. Commun.*, **1965**, 171.
122. E. W. Abel, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1601.
123. L. F. Dahl, C. H. Wei, *Acta Crystallogr.*, **16**, 611 (1963).
124. F. Basolo, *Chim. e Ind.*, **43**, 403 (1961).
125. W. Hieber, W. Schropp, *Naturforsch.*, **14b**, 460 (1959).
126. A. El-Sayed, H. D. Kaesz, *J. Mol. Spectrosc.*, **9**, 310 (1962).
127. M. A. Bennett, R. J. Clark, *Chem. a. Ind.*, **1963**, 861.
128. F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **3**, 702 (1964).
129. C. C. Addison, M. Kilner, A. Wojcicki, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4839.
130. C. C. Addison, M. Kilner, A. Wojcicki, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 202.
131. A. Wojcicki, M. Farona, *Inorg. Chem.*, **3**, 151 (1964).
132. M. Farona, A. Wojcicki, Там же, **4**, 857 (1965).
133. См.⁴, стр. 555.
134. W. Stromeier, H. Hellmann, Ber. Bunsen. Ges. phys. Chem., **68**, 481 (1964).
135. W. Hieber, E. Böckly, *Ztschr. anorg. Chem.*, **262**, 344 (1950).
136. A. Sacco, *Rec. trav. chim.*, **75**, 646 (1956).
137. P. L. Pauson, W. H. Stubbs, *Angew. Chem.*, **74**, 466 (1962).
138. C. G. Barraclough, J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4842.
139. P. M. Treichel, E. Pitcher, R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2593 (1961).
140. W. Beck, K. Lottes, Ber., **98**, 2657 (1965).
141. W. Hieber, W. Beck, H. Tengler, *Naturforsch.*, **16b**, 411 (1960).
142. R. F. Lambert, J. D. Johnston, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 1267.
143. W. Beck, K. Lottes, *Angew. Chem.*, **76**, 574 (1964).

144. W. Hieber, W. Beck, H. Tengler, *Naturforsch.*, **16b**, 68 (1961).
145. T. H. Coffield, N. Hebert, Ам. пат. 2942936 (1960); РЖХим., **1961**, 23Л107.
146. H. Behrens, *Angew. Chem.*, **75**, 173 (1963).
147. M. C. Ganorkar, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5346.
148. R. J. Angelici, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2495 (1962).
149. R. J. Angelici, F. Basolo, см.¹⁰², стр. 294.
150. E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2323.
151. E. W. Abel, J. S. Butter, Там же, **1964**, 434.
152. R. F. Lambert, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 830.
153. W. Schweckendieck, Пат. ФРГ 1072244 (1960); РЖХим., **1961**, 13Л141.
154. R. J. Angelici, F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **2**, 728 (1963).
155. J. Lewis и др. *Chem. a. Ind.*, **1963**, 1398.
156. W. Strohmeier, D. v. Hobe, Ber., **94**, 761 (1961).
157. M. L. H. Green, J. T. Moelwyn-Hughes, *Naturforsch.*, **17b**, 783 (1962).
158. R. G. Hayter, Там же, **18b**, 581 (1963).
159. H. J. Emelius, J. Grobe, *Angew. Chem.*, **74**, 467 (1962).
160. J. Grobe, Там же, **75**, 1Л13 (1963).
161. J. Grobe, *Ztschr. anorg. Chem.*, **331**, 63 (1964).
162. R. S. Nyholm, D. V. Ramana Rao, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 130.
163. R. S. Nyholm, Ам. пат. 3037037 (1962); C. A., **57**, 6219e (1962).
164. A. G. Osborne, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4715.
165. A. Sacco, *Gaz. chim. ital.*, **93**, 698 (1963).
166. W. Hieber, M. Hoffler, J. Muschi, Ber., **98**, 311 (1965).
167. R. J. Angelici, F. Basolo, A. J. Poe, *Nature*, **195**, 993 (1962).
174. R. J. Angelici, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2215 (1963).
169. P. W. Jolly, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5259.
170. W. Hieber, G. Faulhaber, F. Theubert, *Ztschr. anorg. Chem.*, **314**, 125 (1962).
171. R. J. Harper, Ам. пат. 3130213 (1964); C. A., **60**, 15909e (1964).
172. P. M. Treichel, J. H. Morris, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 720.
173. H. C. G. McFarlane, W. McFarlane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1058 (1965).
174. R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, **4**, 486 (1965).
175. J. Locke, J. A. McCleverty, *Chem. Commun.*, **1965**, 102.
176. W. Hieber, T. Kruck, Ber., **98**, 2027 (1962).
177. См.⁶, стр. 317.
178. J. Kozikowski, Ам. пат. 3015668 (1962); C. A., **57**, 866a (1962).
179. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, сер. хим. **1964**, 2220.
180. См.⁴, стр. 401.
181. Дж. Уилкинсон, Ф. Коттон, Усп. химии, **31**, 838 (1962).
182. E. O. Fischer, K. Plesske, Пат. ФРГ (1147229 (1964); РЖХим., **1964**, 19Н401.
183. A. Modiano, A. Mandelbaum, M. Cais, см.¹⁰², стр. 303.
184. G. Fielder, *Ztschr. Phys. Chem.*, **37**, 79 (1963).
185. W. Strohmeier, D. v. Hobe, *Naturforsch.*, **16b**, 402 (1961).
186. Англ. пат. 896391 (1962); C. A., **58**, 4597g (1962).
187. G. Winkhaus, L. Pratt, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3807.
188. G. Winkhaus, *Ztschr. anorg. Chem.*, **319**, 404 (1963).
189. G. Winkhaus, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 311.
190. D. Jones, G. Wilkinson, Там же, **1964**, 2479.
191. D. Jones, G. Wilkinson, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 1408.
192. K. K. Joshi, P. L. Pauson, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 326.
193. K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi, W. H. Stubbs, *J. organometal. Chem.*, **1**, 471 (1963).
194. M. L. H. Green, P. L. J. Nagy, Там же, **1**, 58 (1963).
195. J. K. P. Ariyaratne и др., см.¹⁰², стр. 301.
196. F. J. Impastato, K. G. Ihrman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3726 (1961).
197. W. D. Bannister, M. Green, R. N. Haszeldine, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 370.
198. M. Kilner, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, **4**, 591 (1965).
199. К. В. Берд, Усп. химии, **33**, 1304 (1964).
200. T. H. Coffield, Ам. пат. 3100212 (1963); C. A., **60**, 549g (1964).
201. R. Riemschneider, *Naturforsch.*, **16b**, 759 (1961).
202. T. H. Coffield, K. G. Ihrman, W. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1251 (1960).
203. L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 86 (1959).
204. F. A. Cotton, J. R. Leto, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1368.
205. R. Burton, M. H. L. Green, E. W. Abel, G. Wilkinson, Там же, **1958**, 1592.
206. T. H. Coffield, K. G. Ihrman, W. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4209 (1960).
207. G. W. Parschall, Там же, **86**, 361 (1964).

208. H. Nöth, G. Schmidt, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **2**, 623 (1963).
209. H. D. Kaesz, W. Fellmann, G. K. Wilkes, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2753 (1965).
210. M. F. Hawthorne, T. D. Andrews, Там же, **87**, 2496 (1965).
211. *Oil and Gas J.*, **55**, 84 (1957).
212. R. J. Rigos, W. W. Sabin, C. Wolff, Там же, **56**, 107 (1958).
213. *Ind. a. Engng Chem.*, **50**, 28A (1958).
214. *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1132.
215. Новый антидетонатор для бензинов, ред. А. А. Гуреев, ЦНИИТЭНЕФТЕГАЗ, М., 1963.
216. J. H. Harwood, *Ind. Chemist*, **1960**, 437.
217. J. D. Johnston, G. E. Schroll, H. Shapiro, Ам. пат. 3037038 (1962); *C. A.*, **57**, 6219f (1962).
218. R. F. Lambert, Ам. пат. 3080407 (1963); *C. A.*, **59**, 3960a (1963).
219. H. W. Sternberg, R. Markby, J. Wender, *Chim. e Industr.*, **42**, 40 (1960).
220. H. W. Sternberg и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3148 (1953).
221. M. C. Whiting, *Chem. Weekblad*, **59**, 119 (1963).
222. F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, **4**, 293 (1965).
223. H. Greenfield и др., *J. Org. Chem.*, **23**, 1054 (1958).
224. J. Wender и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4375 (1952).
225. K. H. Ziesecke, *Brennstoff-Chemie*, **33**, 385 (1952).
226. O. E. H. Klopfer, Ам. пат. 3050562 (1962); *C. A.*, **57**, 13217e (1962).
227. D. Wittenberg, H. Seibt, Пат. ФРГ 1136329 (1962).
228. C. H. Bamford, M. S. Backie, C. A. Finch, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1763.
229. C. H. Bamford, J. Hobbs, K. P. Wayne, *Chem. Commun.*, **1965**, 469.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР,
Москва