

Химия цимантрена

А.Г.Гинзбург

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813, Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085*

Рассмотрены достижения в области синтеза и исследования производных циклопентадиенилтрикарбонилмарганца (цимантрена).

Библиография — 356 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1098
II. Образование и расщепление системы цимантрена	1099
III. Реакции замещения водорода в Ср-лиганде и синтеза соединений с цимантренильным заместителем	1101
IV. Хиральные производные цимантрена	1104
V. Комплексы с полициклическими лигандами и полиядерные производные цимантрена	1106
VI. Соединения с элементоорганическими заместителями	1110
VII. Цимантрен как металлоорганическое основание Льюиса	1112
VIII. Стабилизация цимантренилом соседнего катионного и радикального центров	1113

I. Введение

Циклопентадиенильные комплексы металлов являются одним из наиболее подробно изученных классов органических комплексов переходных металлов. По количеству экспериментальных работ циклопентадиенилтрикарбонилмарганец (цимантрен, ЦТМ) занимает второе после ферроцена место. В исследованиях цимантрена можно выделить два этапа. На первом этапе для химии ЦТМ было характерно преимущественно синтетическое направление, основанное на аналогии с реакциями электрофильного замещения в бензоле и ферроцене. Для ЦТМ известны многие реакции замещения водорода в Ср-кольце, хотя их число несколько меньше, чем в случае ферроцена. Это реакции ацилирования, алкилирования и фосфорилирования в условиях Фриделя–Крафца, сульфирование, хлорметилирование, металлирование бутиллитием, меркурирование солями ртути(II) и изотопный обмен водорода с кислотами и основаниями. На основе перечисленных выше реакций было получено множество производных ЦТМ с самыми разнообразными заместителями в Ср-кольце (литературные данные по 1972 г. см. в обзоре¹).

В то же время для ЦТМ, как и для всех карбонильных комплексов металлов, весьма характерны реакции замещения СО на другие лиганды, а также процессы, идущие с изменением лигандного окружения металла.

Второй этап в развитии исследований ЦТМ связан с синтезом его производных как с «классическими» лигандами, координированными с марганцем через донорные атомы IV–VI групп, так и с лигандами нового типа, такими

как комплексы с молекулярным водородом, свободнорадикальные комплексы, комплексы с «инденовыми» лигандами и т.д.

Сочетание реакций замещения водорода в Ср-лиганде и реакций замещения СО позволило получить большое число самых разнообразных производных с фрагментами C_5H_5Mn , C_5H_4RMn , C_5R_5Mn ($R = AlK, Hal$ и др.). Уникальная особенность ЦТМ — сочетание разнообразной реакционной способности с необычайно высокой для π -комплексов термической и окислительной устойчивостью.

Каждый год появляется в среднем 30–40 работ, посвященных химии ЦТМ. Однако несмотря на очень большой экспериментальный материал, обзорная информация по химии ЦТМ за последний период практически отсутствует. Опубликованные ранее обзоры^{1–3} и монография⁴ в большей или меньшей степени устарели. Сравнительно недавно вышел из печати обзор⁵, в котором рассмотрены структурные аспекты карбонильных комплексов марганца. В настоящем обзоре собран воедино весьма обширный и разносторонний материал за последние 10–12 лет по химии соединений, содержащих один или несколько остатков цимантрена [радикал цимантренил $(CO)_3MnC_5H_4$ далее в тексте обозначен через **(Mn)**]. Ограниченный объем обзора на позволил рассмотреть сведения о синтезе и свойствах многочисленных комплексов типа $SrMn(CO)(LL')$, где L и L' — двухэлектронные лиганды. Здесь не рассматриваются также работы, в которых ключевая роль принадлежит различным физико-химическим и расчетным исследованиям (оптическая и радиоспектроскопия, кинетические и электрохимические методы, газофазная химия ЦТМ и масс-спектральные исследования, а также квантовохимические расчеты).

Цимантрен, изоэлектронный ему катион $SrMn(NO)(CO)_2^+$ и их производные — диамагнитные 18-электронные комплексы, которые содержат атом Mn с конфигурацией d^6 и формальной степенью окисления +1. Цимантрен и его производные можно рассматривать как псевдооктаэдрические комплексы, в которых Ср-лиганд занимает три координационных места. Это следует из данных рентгеноструктурного анализа (РСА), согласно которым

А.Г.Гинзбург. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории стереохимии металлоорганических соединений ИНЭОС РАН. Телефон: 135 – 9334.

Область научных интересов: химия π -комплексов переходных металлов.

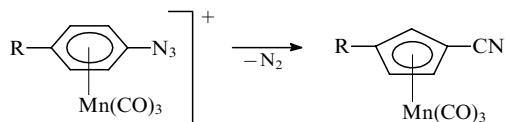
Дата поступления 4 июня 1993 г.

практически во всех структурно охарактеризованных производных ЦТМ валентные углы OS—Mn—CO равны $87\text{--}93^\circ$. Однако в стереохимических работах принято рассматривать ЦТМ и аналогичные молекулы с геометрией типа «фортепианная табуретка с тремя ножками» как псевдотетраэдры, считая, что Sr -лиганд занимает одно координационное место.

II. Образование и расщепление системы цимантрена

Точные рентгеноструктурные данные для ЦТМ были получены в работах ^{6,7}. В этих исследованиях обнаружено некоторое различие длин связей C—C в Sr -кольце, которые варьируют в интервалах $1.400\text{--}1.439$ (см.⁶) и $1.399\text{--}1.426$ Å (см.⁷). Исследование ЦТМ методами колебательной спектроскопии также указывает на небольшие отклонения от симметрии C_{5v} для Sr -лиганда, что может быть вызвано эффектами кристаллической упаковки.⁶ Измерены теплоемкость ЦТМ и его π -пиррольного аналога,⁸ а также теплота образования ЦТМ.⁹

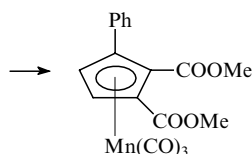
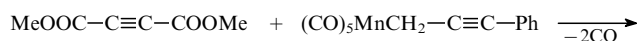
В дополнение к известным ранее (см. обзор ¹) предложен ряд новых методик получения ЦТМ. При восстановлении ^{10,11} смеси безводного MnCl_2 и цикlopentadiена металлическими магнием или марганцем в присутствии TiCl_4 или $\text{Ti}(\text{OBu})_3$ с последующим карбонилированием CO (180°C , 80 атм) выход ЦТМ достигает $70\text{--}75\%$. Взаимодействие безводного MnCl_2 и $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Na}^+$ с дальнейшим карбонилированием дает $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Mn})$.¹² Цимантрен обладает высокой термодинамической устойчивостью, и его производные образуются в результате термических или фотохимических реакций карбонильных комплексов марганца с олефинами и диенами. Так, при термическом разложении твердых катионных комплексов азидобензола и азидотолуола с $\text{Mn}(\text{CO})_3$ уже при 130°C выделяется азот и, по-видимому, образуется промежуточный комплекс фенилнитрена с $\text{Mn}(\text{CO})_3$, в котором легко идет реакция сужения цикла, приводящая к цианили 1-метил-3-цианцимантрена.¹³



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}$

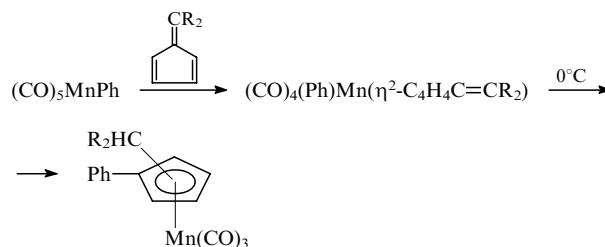
При термическом разложении некоординированного фенилазида в растворе среди продуктов реакции обнаружены азобензол (в результате димеризации фенилнитрена) и анилин (за счет отрыва водорода от растворителя). Таким образом, координация с $\text{Mn}(\text{CO})_3$ резко меняет направление термического разложения азидов.

При взаимодействии $(\text{CO})_5\text{MnCH}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$ с диметилацетилендикарбоксилатом идет реакция $[3+2]$ -циклоприсоединения, в результате которой образуется тризамещенное производное ЦТМ.¹⁴



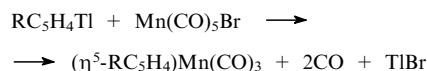
Один из наиболее общих методов синтеза производных ЦТМ — это реакции карбонилгалогенидов $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ или $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L}$ — лабильно связанный лиганд,

например амин, пиридин и др.), $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Ph}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ с замещенными цикlopentadiенами или производными цикlopentadiенилталлия. Реакция $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ с 6-диметиламинофульвеном приводит к образованию диметиламинометилцимантрена $(\text{Mn})\text{CH}_2\text{NMe}_2$.¹⁵ В условиях фотохимической активации при облучении УФ-светом 6,6-диметил- или 6,6-дифенилфульвена с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Ph}$ в гексане при -20°C в результате вытеснения CO и координации фульвена по одной из двойных связей образуются интермедиаты $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{LPh}$ (L — η^2 -фульвен), которые при нагревании до 0°C перегруппировываются в двузамещенные цимантрены с внедрением двойных связей фульвена по связи Mn—Ph .¹⁶



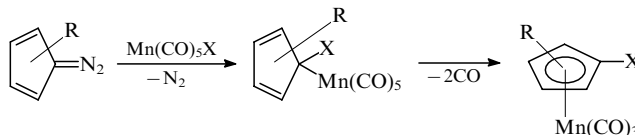
Фосфиноксид $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5$ реагирует с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ с образованием комплекса $(\text{Mn})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$.¹⁷ Реакция бромиды $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ с производным цикlopentadiена $\text{Me}_3\text{SnC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ сопровождается отщеплением двух молекул CO и Me_3SnBr с образованием комплекса $(\text{Mn})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$.¹⁸ Аналогично из фенилциклопентадиена и $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ образуется фенилцимантрен.¹⁹

Хорошо разработанным методом получения замещенных ЦТМ является реакция $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ с функциональными производными цикlopentadiенилталлия.



Таким способом были синтезированы соединения с $\text{R} = -\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$,^{20,21} CF_3 ,²² Ph , CH_2Ph ,²³ Cl , Br ,²⁴ m -, p - FC_6H_4 ,^{25,26} CHO , $\text{C}(\text{O})\text{Me}$, $\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, $\text{C}(\text{O})\text{OEt}$.²⁷ Эту реакцию можно распространить и на биядерные комплексы. Так, из 1,4-бис(циклопентадиенилталлий)бута-1,4-диона реакцией с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ получено соответствующее бисцимантренильное производное.²⁸ Реакция трициано(ферроцен)ил-этилена $\text{Fc}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$ с 1 эквивалентом $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}$ дает биядерный комплекс $\text{Fc}-\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2](\text{Mn})$.²¹

В реакциях $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ с диазациклопентадиенами в результате одновременного отщепления азота и двух молекул CO легко образуются моно- и полигалогенцимантрены.²⁹



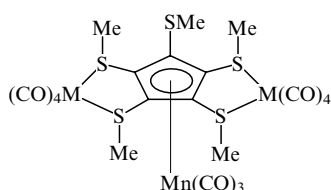
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Из незамещенного диазациклопентадиена, $\text{C}_5\text{H}_4=\text{N}_2$ в одну стадию получены хлор-, бром- и иодцимантрен с выходом $60\text{--}80\%$, а реакцией $\text{C}_5\text{H}_4=\text{N}_2$ с $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ получен тетрафенилхлорцимантрен.³⁰ Одностадийные синтезы галогенцимантронов через SrTl или диазациклопентадиены, а также взаимодействием ртутипроизводных ЦТМ с солями меди(II)³¹ значительно проще, чем предложенный ранее многостадийный путь через аминцимантрен (см. обзор ¹). Исходя из диазаиндена, получены галогенпроизводные инденилмарганецтрикарбонила.³²

Синтез через диазациклопентадиены представляет собой удобный путь к полигалогенцимантренам. Реакции тетра-хлордиазациклопентадиена с $\text{XMn}(\text{CO})_5$ приводят к смеси моногапто-комплексов $\eta^1\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{XMn}(\text{CO})_5$ и образующихся из них в результате $\sigma \rightarrow \pi$ -перегруппировки и отщепления CO пентагалогенцимантронов. Соотношение между указанными продуктами сильно зависит от условий проведения реакции. При нагревании до плавления η^1 -комплексы легко отщепляют CO и переходят в термодинамически более устойчивые пентагалогенцимантроны с количественным выходом.³³ Превращение $\eta^1\text{-C}_5\text{Cl}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ в $\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ может идти и фотохимически через интермедиат $\eta^3\text{-C}_5\text{Cl}_5\text{Mn}(\text{CO})_4$ (см.³⁴). Из тетрабромдиазациклопентадиена и $\text{XMn}(\text{CO})_5$ (X = Br или I) получены пентабром- и тетрабромидцимантроны, а из диодидиазациклопентадиена и $\text{IMn}(\text{CO})_5$ — триодидцимантрон.³⁵ Препаративный синтез моно- и полигалогенцимантронов этим путем описан в работе³⁶. При попытке получения дибромцимантрена реакцией бис(бром-меркур)цимантрена с CuBr_2 в ацетоне (по аналогии с синтезом бромцимантрена³¹) вместо ожидаемых дибромидов получается смесь, содержащая ЦТМ, бромцимантрон и все возможные ди-, три-, тетра- и пентабромцимантроны, которую удалось разделить на компоненты с помощью препаративной ГЖХ.³⁷

В последнее время химия полихлорцимантронов и их производных интенсивно развивается. При металлизации тетрабромбромцимантрена бутиллитием (гексан, -60°C) в результате замещения брома на литий образуется ключевой синтон — литийпроизводное $(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{Li})\text{Mn}(\text{CO})_3$. В реакциях последнего с различными электрофилами получена серия тетрахлорцимантронов $(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_3$, R = H, Me, SiMe₃, SiPh₃, COOH, COOMe, а также SMe и SPh,³⁸ SnMe₃, PPh₂, SePh и CHO.³⁹ Реакцией литийпроизводного с SCl_2 получен димантренилсульфид $\text{S}[(\text{C}_5\text{Cl}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$.³⁹ Исходя из тетрахлорцимантронкарбоновой кислоты синтезированы соответствующие хлорангидрид, азид, изоцианат и амин. Известно, что галогенферроцены в реакции с CuCN образуют нитрилы. Однако $(\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br})\text{Mn}(\text{CO})_3$ и CuCN не дают устойчивых продуктов взаимодействия в пиридине, поэтому для получения нитрила использован обычный путь. Реакцией хлорангидрида с аммиаком получен амид (R = C(O)NH₂), а дегидратацией последнего с POCl_3 — нитрил (R = CN).³⁹

Последовательным металлизированием BuLi и действием Me_2S_2 из $(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{SMe})\text{Mn}(\text{CO})_3$ получена полная серия соединений общей формулы $[\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_{5-n}(\text{SMe})_n]\text{Mn}(\text{CO})_3$, где $n = 1 \div 5$.⁴⁰ Аналогично из $(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{SPh})\text{Mn}(\text{CO})_3$ металлизированием и обработкой Ph_2S_2 или Bu_2S_2 получены соответствующие соединения, содержащие две и три группы SPh, и смешанные комплексы, содержащие одновременно группы SPh и SBU.⁴¹ Ввести таким путем больше трех групп SPh не удастся. Комплексы $\text{C}_5(\text{SMe})_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ (см.⁴⁰), $\text{C}_5\text{Cl}_2(\text{SPh})_3\text{Mn}(\text{CO})_3$ и др.⁴¹ охарактеризованы PCA. Соединения, содержащие в Cr-кольце две или четыре группы SMe или SPh легко образуют разнообразные двоядерные комплексы за счет координации металлсодержащих фрагментов по атомам серы.^{41, 42} В случае $\text{C}_5(\text{SMe})_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ образуются трехъядерные комплексы с двумя хелатными циклами, строение которых установлено методом PCA.⁴²



M = Cr, Mo, W

Реакция $(\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Li})\text{Mn}(\text{CO})_3$ с серой приводит к монотиолятому производному $(\text{C}_5\text{Cl}_4\text{SLi})\text{Mn}(\text{CO})_3$, которое при протонировании не дает ожидаемого тиола, но вместо этого образует дисульфид $[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{Cl}_4\text{S}]_2$. Напротив, при повторном металлизировании монотиолята и обработке серой получен дитиолят $\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{SLi})_2\text{Mn}(\text{CO})_3$, который при протонировании гладко переходит в дитиол $\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{SH})_2\text{Mn}(\text{CO})_3$, охарактеризованный PCA.⁴³

Кроме тетра- и пентагалогенцимантронов получены и пентаалкилцимантроны. Пентаэтилцимантрон синтезирован еще в 1964 г. последовательными реакциями ацилирования цимантрена $\text{MeC}(\text{O})\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ и восстановления кетонной функции до CH_2 при действии $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ (всего 10 стадий).⁴⁴ Пентаметилцимантрон образуется в результате реакции пентаметилциклопентадиена с $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ или с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.^{45, 46} Предложен⁴⁷ усовершенствованный вариант этой методики — взаимодействие $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ без растворителя при 180°C , однако позднее было показано, что в этих условиях образуется смесь пентаметил- и тетраметилцимантронов.⁴⁸ Реакцией пентабензилциклопентадиена с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ получен пентабензилцимантрон, структура которого подтверждена PCA.⁴⁹ Серия пентаметильных производных ЦТМ исследована^{50, 51} методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{17}O . Постадийным металлизированием (2 экв. BuLi) и алкилированием (2 экв. Me_2SiHCl) из $\text{C}_5\text{Br}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ синтезирован пентазамещенный комплекс $\text{C}_5(\text{SiMe}_2\text{H})_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, охарактеризованный PCA, а также все промежуточные продукты, содержащие от одной до четырех групп SiMe_2H .⁵²

Реакцией аниона $\text{C}_5(\text{COOMe})_5^-$ с $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ синтезирован пентакарбометоксицимантрон $[\text{C}_5(\text{COOMe})_5]\text{Mn}(\text{CO})_3$, который реагирует с NH_3 , давая смесь соединений, содержащих в кольце одновременно группы C(O)OMe и C(O)NH₂. Реакция с бутиламином приводит к моноамидному производному, а при исчерпывающем восстановлении LiAlH_4 образуется $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$.⁵³

Кроме приведенных выше реакций, в которых образуется термодинамически устойчивая система цимантрена, известны примеры обратных процессов, идущих с разрывом связи Mn—Cr. Восстановление ЦТМ натрием в гексаметилфосфортриамиде приводит сначала к $\text{NaMn}(\text{CO})_5$, а затем — к $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{CO})_4$.⁵⁴

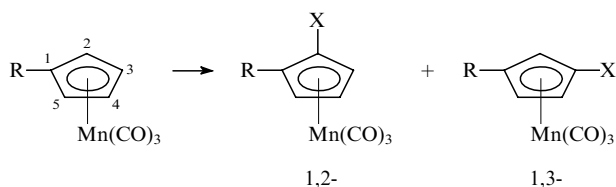
Термораспад ЦТМ при $380\text{--}420^\circ\text{C}$ и давлении 10^{-2} мм рт. ст. дает димер циклопентадиена, металлический марганец и CO.^{55, 56} При каталитическом гидрировании в уксусной кислоте в присутствии Pd/C цимантрон и ряд его производных претерпевают полное расщепление до циклопентана и циклопентена.⁵⁷ Взаимодействие ферроцена и ЦТМ, адсорбированных в больших полостях цеолитов, с парами фталонитрила при $100\text{--}150^\circ\text{C}$ в вакууме приводит к расщеплению, индуцированному цеолитной матрицей, и к образованию молекул фталоцианинов железа и марганца. Последние удерживаются внутри полости цеолита не вследствие химической связи с каркасом, а только за счет различия их диаметров с размером входных окон цеолита.⁵⁸

Взаимодействие метилцимантрена с бис-(1,3-дифенилпропан-1,3-дионато)оловом идет с полным расщеплением молекулы и переносом пропандионатных лигандов от олова к марганцу. Из реакционной смеси выделен и охарактеризован методом PCA комплекс бис-(1,3-дифенилпропан-1,3-дионато)марганец(ТГФ)₂, в котором атом марганца имеет октаэдрическое окружение из 6 атомов кислорода.⁵⁹ При действии на метилцимантрон калиевого производного 18-краун-6 в ТГФ происходит двухэлектронное восстановление, которое сопровождается глубокой перестройкой молекулы с разрывом связи Mn—Cr. В присутствии 1 экв. нафталина продуктом реакции является анионный комплекс $(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3^-$, в котором молекула нафталина координирована по η^4 -типу.⁶⁰ Разрыв связи Mn—Cr происходит также при попытке провести фотохимическое замещение CO на PPh₃ в комплексе $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$.^{61, 62}

III. Реакции замещения водорода в Ср-лиганде и синтеза соединений с цимантренильным заместителем

На основе совокупности реакций замещения синтезировано множество производных ЦТМ, которые подробно рассмотрены в обзоре¹. Позднее была найдена еще одна реакция замещения атомов водорода Ср-кольца: прямое борилирование Ср-лиганда. Показано, что ЦТМ, метилцимантрен и ферроцен реагируют с BBr_3 , PhBI_2 и MeBI_2 в сероуглероде, циклогексане или без растворителя при 80–100°C с замещением атома водорода в Ср-кольце на группы BI_2 , BBr_2 , PhBI или MeBI . Полученные соединения вступают в реакции замещения галогена на Alk , OEt , SMe и NMe_2 соответственно с SnMe_4 , Et_2O , Me_2S_2 и NHMe_2 .^{63, 64}

При переходе от незамещенного ЦТМ к его монозамещенным производным $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$, как и в случае производных бензола RC_6H_5 , возникает проблема позиции замещения. Вновь входящий заместитель может замещать водород в положениях 2 и 3. Реакции замещения в ЦТМ, как правило, идут неселективно, и образуются смеси 1,2- и 1,3-изомеров, соотношение между которыми существенно зависит от природы заместителя и типа реакции.

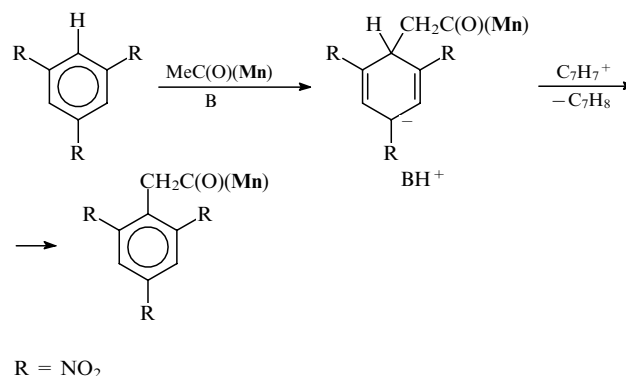


Если заместитель R содержит хиральный центр, то группы CH в положениях 2, 3 и 4, 5 становятся неэквивалентными (диастереотопными). В этом случае реакция замещения может быть стереоселективной, если замещение пойдет исключительно или преимущественно в одно из двух неэквивалентных положений. Случаи регио- и стереоселективности при замещении в ЦТМ будут отмечены ниже.

Ацилированием и бензоилированием ЦТМ, алкилцимантронов и других его производных синтезирована большая группа кетонов ряда цимантрена (см. обзор¹). Бензоилированием ЦТМ и метилцимантрена хлорангидридами $\text{XC}_6\text{H}_4\text{C(O)Cl}/\text{AlCl}_3$ в CH_2Cl_2 получена серия замещенных бензоилцимантронов с общей формулой $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{Y})\text{C(O)C}_6\text{H}_4\text{X}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{X} = o-, m-, p\text{-Me, MeO, Cl, Br, F}$ и др., $\text{Y} = \text{H, 1- и 2-Me}$).¹⁹ Исходя из бензилцимантренилкетона $\text{PhCH}_2\text{C(O)(Mn)}$ получены β -фенилэтил-, стирилцимантрен и карбинол $\text{PhCH}_2\text{CH(OH)(Mn)}$.¹⁹ Кипячение замещенных бензоилцимантронов с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в дибутиловом эфире в результате координации фенильного кольца с хромом приводит к серии цимантренилбенхротренилкетонов с общей формулой $(\text{CO})_3\text{Cr}[\eta^6\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C(O)C}_5\text{H}_3\text{Y-}\eta^5]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (см.⁶⁵). При восстановлении натрием эти кетоны дают соответствующие Na -кетилы, в которых радикальный центр стабилизирован одновременно цимантренильным и бенхротренильным заместителем.⁶⁶

Ацилированием ЦТМ хлорангидридами ω -хлоркарбоновых кислот синтезированы ω -хлоркетоны $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{C(O)(Mn)}$, восстановление которых по Клеменсену дает ω -цимантренилхлориды $\text{Cl}(\text{CH}_2)_{n+1}(\text{Mn})$, где $n = 2, 3$.⁶⁷ Взаимодействие хлоридов с триметиламином приводит к аммониевым солям $\text{Me}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n(\text{Mn})\text{Cl}^-$,⁶⁸ а их реакция с $(\text{EtO})_2\text{P(ONa)}$ — к эфирам алкилфосфоновых кислот $(\text{EtO})_2\text{P(O)(CH}_2)_n(\text{Mn})$.⁶⁹ Хлорангидриды кетокислот $\text{PhC(O)(CH}_2)_n\text{C(O)Cl}$, где $n = 4$ и 6, при ацилировании ЦТМ дают несимметричные дикетоны $\text{PhC(O)(CH}_2)_n\text{C(O)(Mn)}$ с высоким выходом, однако хлорангидриды с $n = 2$ и 3 в тех же условиях не взаимодействуют с ЦТМ.⁷⁰

Кетоны ряда ЦТМ образуют соответствующие функциональные производные (оксимы, гидразоны и др.) и вступают в реакции, характерные для кетонов. Ацетилцимантрен реагирует с тринитробензолом в присутствии оснований (триэтиламин) с отрывом протона и образованием анионных циклогексадиенильных комплексов, которые реагируют с катионом тропилия с переносом гидрид-иона, образуя тринитробензилцимантренилкетон и циклогептатриен.⁷¹



Цимантренкарбальдегид и ацетилцимантрен легко вступают в реакцию Виттига с иллидом $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ и его аналогами с образованием соответствующих олефинов — винил- и 2-алкилцимантронов.^{72, 73} Ацетилцимантрен вступает также в реакцию Реформатского с этилбромацетатом в присутствии цинковой пыли.⁷³

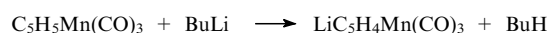
Реакции ацилирования и бензоилирования представляют собой практически единственный способ получения кетонов ряда ЦТМ. Ацилирование производных ЦТМ — реакция неселективная. Еще в 70-е годы было показано, что при ацилировании алкил-, галоген-, ациламин- и метоксидимантронов всегда образуются смеси двух изомерных кетонов.^{74–76} С этим согласуются и результаты исследования ацетилирования метил(тиометил)цимантрена. При ацетилировании как 1,2-, так и 1,3-изомеров образуются смеси трех изомерных кетонов, содержащих в Ср-кольце заместители Me , SMe и C(O)Me в разных положениях.⁷⁷

В реакции алкилирования ЦТМ с помощью $t\text{-BuCl}/\text{AlCl}_3$ образуется сложная смесь продуктов алкилирования, содержащих в Ср-кольце одну или две группы $t\text{-Bu}$ и/или C(O)Bu . В этих же работах изучены реакции сукциноилирования *треб*-бутилцимантрена, приводящие к синтезу ряда соединений, в которых замещенное Ср-кольцо конденсировано с тетраметиленовым циклом.^{78, 79}

Ацилированием ЦТМ и ферроцена хлорангидридами $\text{XC}_6\text{H}_4\text{C(O)Cl}$ и дихлорангидридами $\text{ClC(O)CH}_2\text{XC}_6\text{H}_4\text{C(O)Cl}$ получены мооядерные кетоны $(\text{Mn})\text{C(O)CH}_2\text{X}$, биядерные кетоны $(\text{Mn})\text{C(O)CH}_2\text{XC}_6\text{H}_4\text{C(O)(Mn)}$ и их ферроценовые аналоги (X — остатки с тиолан- и тиолан-1,1-диоцидными группировками).⁸⁰

Наибольшее значение для синтетической химии ЦТМ безусловно имеет реакция металлизации бутиллитием,^{81, 82} которая в зависимости от условий (температура, растворитель) идет по двум направлениям.

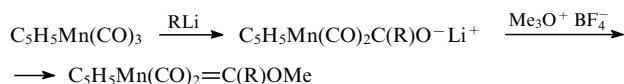
В ТГФ или смесях ТГФ — гексан при $-50 \div -70^\circ\text{C}$ происходит металлизирование Ср-кольца с образованием только монолитиевого производного.



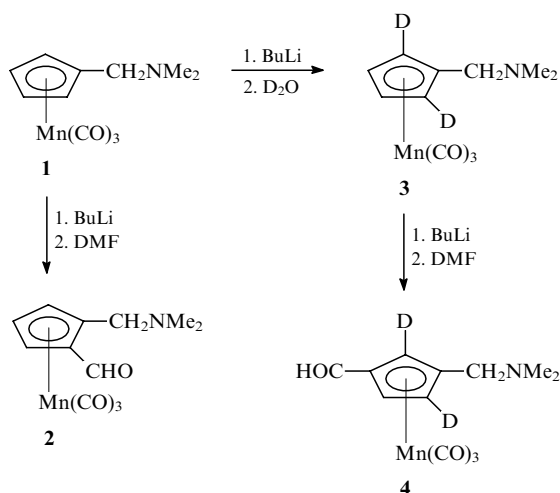
Установлено, что цимантрениллитий, подобно фениллитию, неустойчив в ТГФ: наиболее высокий выход кислоты $(\text{Mn})\text{COOH}$ (до 70–75%) получается лишь в том случае, когда реакцию с CO_2 проводят через 5–15 мин после добавления бутиллития. Если же реакционную массу выдерживают при -60°C в течение 1–1.5 ч, а затем добавляют CO_2 ,

то выход заметно падает.⁸³ Через цимантрениллитий получены разнообразные комплексы, труднодоступные или недоступные другими методами, в том числе соединения со связями **(Mn)–M**, **(Mn)–B** и др.^{1,83}

В других условиях (эфир, 20°C) ЦТМ реагирует с различными RLi (R = Alk, Ph) с нуклеофильной атакой R[–] по углероду карбонильной группы и образованием оксопроизводных, алкилирование которых солями триалкилоксония приводит к карбеновым комплексам (классический метод синтеза карбеновых комплексов по Э.О.Фишеру).⁸⁴



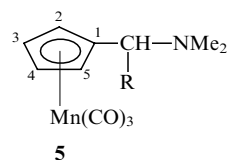
Реакция цимантрениллития **(Mn)Li** с диметилформамидом приводит к получению цимантренкарбальдегида **(Mn)CHO**.^{85–87} Из альдегида и гидроксилamina в HCOOH синтезирован оксим **(Mn)CH=N(OH)**, дегидратация которого дает нитрил **(Mn)CN**, полученный ранее другими путями.¹ Взаимодействие альдегида **(Mn)CHO** с ДМФА при кипячении в HCOOH (реакция Лейкарта – Валлаха) приводит к образованию диметиламинометилцимантрена (**1**), металлизирование которого бутиллитием проходит стереоселективно, при этом на 97% металлируются α-положения.⁸⁷



После разложения литиевого производного амина **1** ДМФА получен 2-альдегид **2**, а после обработки D₂O — 2,5-дидейтеродиметиламинометилцимантрен (**3**). Однако если провести металлизирование амина **3**, где оба α-положения содержат связи C–D, то после обработки ДМФА получают смесь альдегидов, содержащую 30% 2-альдегида, и 70% 3-альдегида **4**. Таким образом, при замещении водорода на дейтерий в α-положении амина **1** изменяется место атаки бутиллития и ориентация замещения в Ср-кольце, т.е. кинетический изотопный эффект реакции металлизирования (соотношение скоростей реакций по связям C–H и C–D) должен быть очень большим.⁸⁷ С этим согласуется и тот факт, что при попытке металлизирования 2,5-дидейтероамина **3** (с последующим разложением литийпроизводного H₂O) дейтерий из α-положения Ср-кольца практически не удаляется.

Региоселективность металлизирования амина **1** (металлируется исключительно α-положение), по-видимому, связана с наличием неподеленной пары электронов у атома азота, по которой возможна координация лития. Если эта пара электронов блокирована, как в комплексе **(Mn)CH₂NMe₂W(CO)₅**, то металлизирование бутиллитием протекает неселективно и практически поровну в α- и β-положения.⁸⁸

При металлизировании хиральных алкиламинов **5** с последующим разложением D₂O внедрение дейтерия происходит также региоселективно, причем на 75–80% металлируются

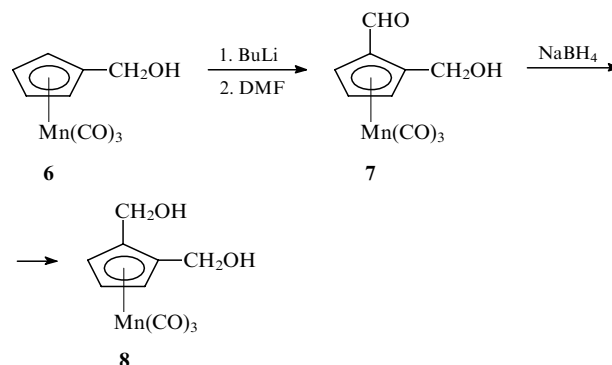


R = Me, Et

положения 2 и 5. При металлизировании аминов **5** имеет место стереохимическая индукция: замещение в положения 2 и 5 неодинаково, соотношение продуктов замещения составляет 65 : 35 (R = Me) и 95 : 5 (R = Et).⁸⁹ Протоны и ядра углерода в положениях 2 и 5 (а также 3 и 4) аминов **5** диастереотопны и дают в спектрах ПМР и ЯМР ¹³C четыре различных сигнала, как и в исследованных ранее производных ЦТМ, содержащих в боковой цепи хиральный центр.^{90,91}

Ориентация замещения в реакции металлизирования производных ЦТМ исследована еще для нескольких заместителей. В случае R = Me металлизирование идет неселективно — одновременно в α- и β-положения (соотношение продуктов 1 : 1.5).⁹² Однако для карбинола **(Mn)CH₂OH**, полученного восстановлением цимантренкарбальдегида NaBH₄,⁹³ а также для сульфамидного производного **(Mn)SO₂NMe₂** (см.⁹⁴) металлизирование протекает региоселективно и только в α-положение. Напротив, металлизирование дифенилфосфиноцимантрена **(Mn)PPh₂**, а также дифенилфосфинометилцимантрена **(Mn)CH₂PPh₂** проходит также стереоселективно, но только в β-положение.^{93,95} По-видимому, в случае металлизирования карбинола **(Mn)CH₂OH** (**6**) сначала замещается на литий водород в группе OH, причем катион лития может оставаться связанным с олигомерной структурой бутиллития, что облегчает отрыв протона при действии второй молекулы бутиллития и последующее замещение в ближайшее α-положение. Ориентирующее влияние аминогруппы при металлизировании аминов скорее всего вызвано координацией лития через атом азота. Ориентация металлизирования в α-положение в случае заместителя SO₂NMe₂ может быть связана как с координацией лития с азотом сульфамидной группировки, так и с сильными электроноакцепторными свойствами этой группы, которые эффективнее проявляются именно в соседнем с заместителем α-положении. Ориентация замещения в более удаленное β-положение для объемистых заместителей PPh₂ и CH₂PPh₂ вероятнее всего связана с пространственными эффектами. Таким образом, реакция металлизирования монозамещенных производных является общим методом синтеза 1,2- и 1,3-дизамещенных производных ЦТМ, а металлизирование дифенилфосфиноцимантронов представляет собой единственный для металлоценов метод селективного синтеза 1,3-дизамещенных соединений.^{92–95}

Способность карбинола **6** селективно металлизироваться в α-положение позволила осуществить синтез серии 1,2-дизамещенных производных ЦТМ. При карбонизации литийпроизводного карбинола **6** получена 2-оксиметилцимантренкарбоновая кислота, а из нее при восстановлении методом



ионного гидрирования — 2-метилцимантренкарбоновая кислота.⁹² Металлирование карбинола **6** с последующим разложением ДМФА дает альдегидоспирт **7**, восстановление которого NaBH_4 приводит к 1,2-диоксиметилцимантрени (**8**).

Замещение гидроксигрупп в диоле **8** на Cl или Br при действии газообразных галогеноводородов приводит к соответствующим 1,2-бисхлорметил- или 1,2-бисбромметилцимантрени. Окисление диола **8** диоксидом марганца дает 1,2-бисформилцимантрен, который получается и при окислении соединения **7**.⁹⁶

Взаимодействие $(\text{Mn})\text{Li}$ с бензопиридинами и их N-ацильными производными исследовано в работе⁹⁷.

Другие реакции замещения, кроме ацилирования и металлирования бутиллитием, изучены менее подробно. После пионерской работы Кейса по сульфированию ЦТМ⁹⁸ появились только две работы, в которых показано, что сульфирование метилцимантрена протекает неселективно и приводит к смеси 1,2- и 1,3-изомеров.^{77,99} Сульфокислоты ЦТМ удобно выделять в виде хорошо кристаллизующихся солей с *n*-толуидином или *n*-хлоранилином. Эти соли служат исходными веществами для синтеза соединений со связями $\text{C}_5\text{H}_4\text{—S}$. Полученный при действии PCl_5 сульфохлорид $(\text{Mn})\text{SO}_2\text{Cl}$ восстанавливается цинковой пылью до тиола $(\text{Mn})\text{SH}$, который чрезвычайно легко окисляется до дисульфида $(\text{Mn})\text{SS}(\text{Mn})$.^{76,100} Аналогично реагируют сульфокислоты метилцимантрена.^{77,99} Из 1,2- и 1,3-метилтиолов при металлировании диазотетаном синтезированы 1,2- и 1,3-метилтиометилцимантрены.⁹⁹ Получение дисульфида $[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{S}]_2$ описано в работе⁴³.

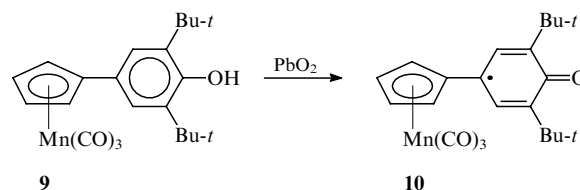
При меркурировании ЦТМ ацетатом ртути происходит замещение одного и, в небольшой степени, двух атомов водорода Ср-кольца. Ранние работы по синтезу и свойствам меркурипроизводных ЦТМ приведены в обзоре¹. При взаимодействии ЦТМ с мощным меркурирующим реагентом — трифторацетатом ртути — происходит исчерпывающее меркурирование с замещением всех пяти атомов водорода и образование $\text{C}_5(\text{HgOCOCF}_3)_5\text{Mn}(\text{CO})_3$.¹⁰¹ Отметим, что реакция циклопалладирования аминов, хорошо разработанная для ферроцена, в ряду ЦТМ не исследована.

В 60–70-е годы выполнен большой цикл работ по изучению реакций изотопного обмена водорода (ИОВ) в металлоценах (ферроцен, рутеноцен, ЦТМ и его ренийвый аналог, бенхротрен). Все эти комплексы вступают в реакции ИОВ как с кислотами, так и основаниями. Обширный экспериментальный материал по реакциям ИОВ в ЦТМ и его производных приведен в обзорах^{102–104}. Для реакций ИОВ, идущих в присутствии кислот была предложена схема с протонированием по атому переходного металла (Fe, Mn, Re, Cr) и последующим перемещением протона в π -связанный лиганд.

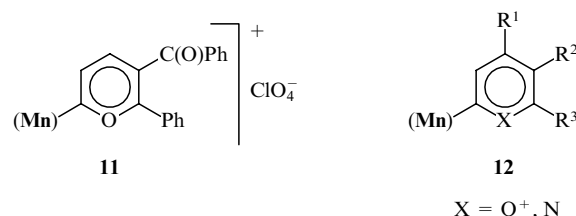
Изотопный обмен в присутствии оснований, например в системах спирт–алкоголят натрия, циклогексиламин–циклогексикамиды лития, натрия, калия и др., а также металлирование бутиллитием относятся к реакциям протофильного замещения, в которых определяющей скоростью стадией является отрыв протона от Ср-кольца основанием. С этим согласуются, например, результаты измерения кинетических изотопных эффектов в реакциях ИОВ в основных средах. Напротив, механизм изотопного обмена с кислотами нельзя считать надежно установленным. Для реакций с электрофильными реагентами, частным случаем которых является изотопный обмен водорода с кислотами, возможны две схемы. Первая — атака реагента по Ср-кольцу и вторая — атака по металлу с последующим перемещением электрофила в Ср-кольцо (так называемый механизм «рикошетного» замещения, предложенный еще А.Н. Несмеяновым). Изотопный обмен водорода в реакциях цимантренилферроцена с кислотами изучен в работе¹⁰⁵, а кислотность связей C—H в Ср-кольце ЦТМ и его производных при ИОВ в щелочных средах определена кинетическим методом в работах^{106,107}.

В дополнение к ранним работам (см.¹) по получению самых разнообразных производных ЦТМ можно упомянуть синтезы, большинство из которых проведено через цимантрениллитий. Отметим в связи с этим, что в отличие от производных бензола, для получения которых в одинаковой степени широко используются как литий-, так и магнийорганические соединения, в химии ЦТМ соответствующий реактив Гриньяра — $(\text{Mn})\text{MgI}$ — образующийся с умеренным выходом из $(\text{Mn})\text{I}$ и магния,⁷⁶ используется крайне редко.

При взаимодействии $(\text{Mn})\text{Li}$ с 2,5-ди-(*tert*-бутил)-1,4-хиноном в результате атаки по кетонной группе в положении 4 образуется карбинол, восстановление которого по Клеменсену приводит к цимантренилфенолу **9**. Окисление последнего PbO_2 дает свободнорадикальный комплекс **10**, охарактеризованный методом ЭПР-спектроскопии.¹⁰⁸



Ряд работ^{109–113} посвящен синтезу солей пириллия, содержащих цимантренильные заместители. Из β -цимантренил- β -хлоракролеина и дибензоилметана в $\text{MeCOOH}/\text{HClO}_4$ с уксусным ангидридом получен катион **11**, реакции которого с ацетатами меди и кобальта приводят к биметаллическим β -кетопиранолятам Cu и Co.¹⁰⁹ Циклизация ацетилцимантрена с α,β -ненасыщенными кетонами $\text{R}^1\text{CH}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ в смеси уксусной и хлорной кислот дает тетразамещенные соли пириллия **12**, где радикалы $\text{R}^1-\text{R}^3 = \text{Ph}, \text{MeOC}_6\text{H}_4$ и др. При обработке аммиаком или анилином они переходят в соответствующие пиридины.¹¹⁰



$\text{X} = \text{O}^+, \text{N}$

Цимантрениллитий $(\text{Mn})\text{Li}$ и 2,5-дизамещенные соли пириллия дают 4Н-пираны, отрыв гидрид-иона от которых под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$ приводит к образованию солей пириллия с цимантренильным заместителем в положении 4.¹¹¹ Реакция ацетилцимантрена с ортомуравьиным эфиром в присутствии 70%-ной HClO_4 дает перхлорат 2,6-димиантренилпириллия, который при кипячении в EtOH реагирует с PdCl_2 в присутствии Na_2CO_3 с расщеплением пириллиевого цикла и образованием бис- η^3 -аллильного комплекса палладия с хлорными мостиками. Реакция последнего с CrTi в MeCN приводит к разрыву димерной структуры и образованию аллильного комплекса $(\eta^3\text{-RCH}\cdots\text{CH}\cdots\text{CHR})\text{PdCr}$, где $\text{R} = (\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})$.¹¹² Электрохимические свойства солей пириллия с цимантренильными заместителями описаны в работе¹¹³.

Серия работ посвящена изучению химии тиокетонных рядов ЦТМ. Бензоилцимантрен реагирует с P_4S_{10} в CS_2 в присутствии основания NaHCO_3 с образованием тиокетона $(\text{Mn})\text{C}(\text{S})\text{Ph}$.¹¹⁴ Последний легко координируется 16-электронными фрагментами ML_n ($\text{ML}_n = \text{W}(\text{CO})_5, \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cr}$ и др.), образуя двудерные комплексы типа $(\text{Mn})(\text{Ph})\text{C}=\text{S} \rightarrow \text{ML}_n$, в которых цимантренилтиокетон является двухэлектронным лигандом.¹¹⁵ Строение двудерного комплекса, где $\text{ML}_n = \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cr}$, установлено методом РСА.¹¹⁶ В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C отмечены обратимые

температурные зависимости, из которых следует, что в растворе этот комплекс существует в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров с различным расположением марганецсодержащих фрагментов относительно связи $C=S$. Определенные из данных ЯМР барьеры вращения вокруг этой связи составляют $12.4-13.0$ ккал·моль $^{-1}$ (см.^{116,117}). Тиокетон $(Mn)(Ph)C=S$ реагирует с анионами Cr^- или $CrFe(CO)_2^-$ с образованием вначале фенил(цимантренил)фульвена, который в условиях реакции быстро димеризуется по типу реакции диенового синтеза или вступает в реакцию циклоприсоединения по связи $C=S$.¹¹⁸ Образование димера является обратимым: при взаимодействии димера с $Cr(CO)_6$ происходит его диссоциация до мономера, дающего комплекс $[\eta^6-C_4H_4C=C(Ph)(Mn)]Cr(CO)_3$ в котором атом Cr координирован тремя $C=C$ -связями цимантренилфульвена.¹¹⁹

Цимантренилтиокетоны являются реакционноспособными соединениями. Так, тиокетон $(Mn)C(S)Me$ при выдерживании на воздухе ($25^\circ C$, 20 суток) превращается в сложную смесь продуктов, из которой выделены бисцимантренильные производные с тритиолоновым и дитиестановым циклами, охарактеризованные методом РСА.¹²⁰

Среди множества работ по синтезу различных органических и гетероциклических соединений с цимантренильным заместителем можно выделить синтезы цимантренильных аналогов миндальной кислоты¹²¹ и аланина,¹²² а также цимантренилтиогликолевой кислоты.¹⁰⁰ Реакциями ацетилцимантрена и бензилцимантрена с реактивами Гриньяра Me_3SiCH_2MgCl и $Me_3SiC_6H_4MgBr$ получены¹²³ карбинолы, содержащие группу $SiMe_3$. Синтез и превращения двухатомных спиртов ацетиленового ряда типа $(Mn)C(OH)(R)C\equiv CC(OH)R^1R^2$ рассмотрены в работах¹²⁴⁻¹²⁶.

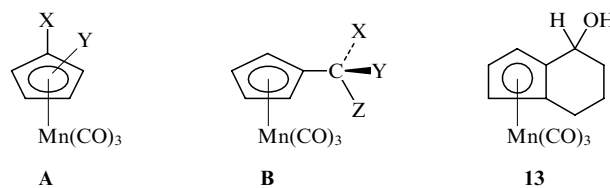
Конденсацией формилцимантрена с кетонами $MeC(O)R$ получена серия цимантренилвинилкетонов (цимантренильных аналогов халконов) с общей формулой $(Mn)CH=CHC(O)R$, где R — фенил, цимантренил, ферроценил, остатки винилцимантрена или винилферроцена.¹²⁷ Эти соединения легко вступают в реакции циклизации с гидразином, образуя малоустойчивые пиразолины, ацилирование которых дает более устойчивые *N*-ацетильные производные.¹²⁸ Конденсация пиразолинов с бензальдегидом дает 4-бензальпиразолины.^{129,130} При каталитическом пиролизе цимантренилсодержащих пиразолинов образуются цимантренилциклопропаны, в том числе и дицимантренилциклопропаны.¹²⁹⁻¹³² Эта реакция неселективна и дает смеси *цис*- и *транс*-изомеров замещенных циклопропанов.

Цимантренилвинилкетоны в реакции с $Fe_2(CO)_9$ или $Fe_3(CO)_{12}$ образуют смеси гетеродиеновых комплексов трикарбонилжелеза и олефиновых производных тетракарбонилжелеза, в которых диеновый или олефиновый лиганд содержит цимантренильный заместитель.^{133,134} Реакция ферроценаляацетилцимантрена с $MeMgI$ дает смесь замещенного аллилового спирта $FcCH=CHC(OH)Me(Mn)$ и кетона $FcCHMeCH_2C(O)(Mn)$.¹³⁵ Цимантренилвинилкетоны и их комплексы с $Fe(CO)_3$ при действии CF_3COOH протонируются по кислороду карбонильной группы с образованием катионов аллильного типа.^{136,137} Реакция присоединения диметилмалоната к винилцимантренилкетонам описана в работе¹³⁸.

IV. Хиральные производные цимантрена

Известны два типа хиральных производных цимантрена. Особенности строения металлоценов, а также соединений, содержащих один плоский циклический лиганд (C_5H_5 , C_6H_6 и др.), связанный с фрагментом $M(CO)_3$, таковы, что при наличии в кольце двух неодинаковых заместителей эти молекулы становятся хиральными. В соответствии с этим дизамещенные производные ЦТМ независимо от 1,2- или 1,3-положения двух разных заместителей являются планарно-

хиральными (тип **A**). Второй тип хиральных производных представляют соединения, содержащие в α - или в более далеком положении боковой цепи хиральный центр (тип **B**). Получены соединения, содержащие одновременно оба элемента хиральности, в частности, карбинол **13** и его аналоги.

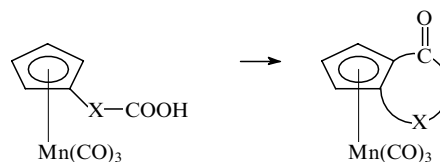


Первые работы в области стереохимии производных ЦТМ были выполнены на соединениях с планарной хиральностью, в основном — на серии разнообразных производных метилцимантрена. Еще в 1961 г. были расщеплены на энантиомеры 2- и 3-метилцимантренилкарбоновые кислоты, полученные ацилированием метилцимантрена с последующим окислением иодом смеси кетонов (2- и 3-метилацетилцимантрены).¹³⁹ Систематическое исследование стереохимии производных ЦТМ было начато в середине 60-х годов. В работах Шлегля и его группы¹⁴⁰⁻¹⁴³ выполнен синтез, расщепление на энантиомеры, исследованы хирооптические свойства и установлена абсолютная конфигурация ряда производных метилцимантрена $[C_5H_5(R)Me]Mn(CO)_3$, где $R = COOH$, $C(O)Cl$, $C(O)N_3$, NH_2 , Cl , Br , I , NCO и др., а также цимантренилзамещенных масляных кислот и метилцимантренил-1,2-циклогексадиенов, полученных сукциноилированием метилцимантрена янтарным ангидридом с последующей циклизацией (см. также^{144,145}).

В начале 70-х годов были проведены работы¹⁴⁶⁻¹⁴⁹ по синтезу, расщеплению на энантиомеры и установлению абсолютной конфигурации 1,2-, 1,3-метилцимантренилпропионовой и 1,2-, 1,3-метилцимантренилдиметилпропионовой кислот.

Все известные планарнохиральные производные ЦТМ получены одним способом — введением второго заместителя в монозамещенные цимантрены. Поскольку реакция ацилирования неселективна, то всегда образуются смеси 1,2- и 1,3-изомеров различных кетонов ряда ЦТМ (см. таблицу в обзоре¹) с преобладанием пространственно менее затрудненных 1,3-изомеров. Для разделения смесей приходится использовать трудоемкие хроматографические методы разделения.

Один из способов селективного введения второго заместителя в положение 2 — реакция внутримолекулярного ацилирования монозамещенных кислот и их хлорангидридов, которая приводит к 1,2-изомерам цимантренилкетонов с конденсированным полиметиленовым циклом.^{76,150,151}

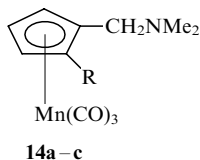


$X = SCH_2$ (см.⁷⁶), CH_2CH_2 (см.¹⁵⁰), $CH_2CH_2CH_2$ (см.¹⁵¹)

При восстановлении кетонной группы до фрагмента $CH(OH)$ под действием $NaBH_4$ или $LiAlH_4$ возникает хиральный центр в α -положении и образуются диастереомеры, содержащие два элемента хиральности — плоскость и центр.¹⁵²

В последнее время для синтеза планарнохиральных производных ЦТМ с заместителями в положениях 1 и 2 широко применяется металлизирование монозамещенных производных ЦТМ. Эта реакция основана на том, что для некоторых

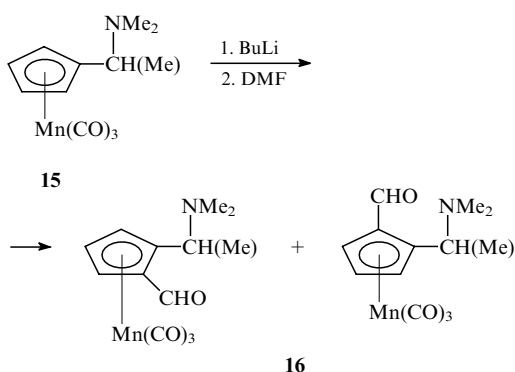
заместителей, содержащих гетероатом с неподеленной электронной парой, таких как CH_2NMe_2 и CH_2OH , металлизирование является региоселективным и идет почти исключительно только в соседнее с заместителем положение. Металлизированием диметиламинометилцимантрена с последующей обработкой электрофилами получены 1,2-дизамещенные цимантрены **14a–c**.^{87, 93}



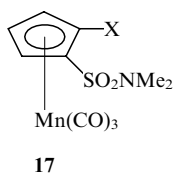
R = D (a), CHO (b), PPh_2 (c)

Для расщепления рацемического аминокальдегида **14b** на энантиомеры предложено использовать устойчивые комплексы Cu^{2+} с основаниями Шиффа, полученные из аминокальдегида **14b** и хиральных дипептидов. Медные комплексы представляют собой смеси диастереоизомеров, и их удалось разделить с помощью методов экстракции и жидкостной хроматографии. Кислотный гидролиз диастереоизомеров дает оптически чистые энантиомеры альдегида **14b**.^{153–156} Абсолютная конфигурация одного из них, а также строение медного комплекса с дипептидом Ala–Ala установлено методом PCA.^{155, 157}

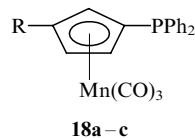
При металлизировании α -(N,N-диметиламино)этилцимантрена (**15**), содержащего в α -положении хиральный центр, с последующей обработкой диметилформамидом получена смесь двух диастереоизомеров аминокальдегида **16** в соотношении 7 : 2 (асимметрическая индукция). Комплексы Cu^{2+} , полученные из оснований Шиффа на основе этих альдегидов и различных дипептидов, были разделены методом жидкостной хроматографии. Кислотным гидролизом из них получены энантиомеры альдегида **16**,¹⁵⁸ абсолютная конфигурация одного из них установлена рентгеноструктурным методом.¹⁵⁹



Региоселективное металлизирование только в α -положение для производных цимантрена с заместителями R = CH_2OH (см.⁹³) и SO_2NMe_2 (см.⁹⁴) отмечено выше. Реакциями Li-производного, содержащего сульфамидную группировку, с электрофилами получен ряд рацемических 1,2-дизамещенных комплексов **17** (X = COOH, COOMe, CMe_2OH , CPh_2OH , CH(Ph)OH и др.).⁹⁴

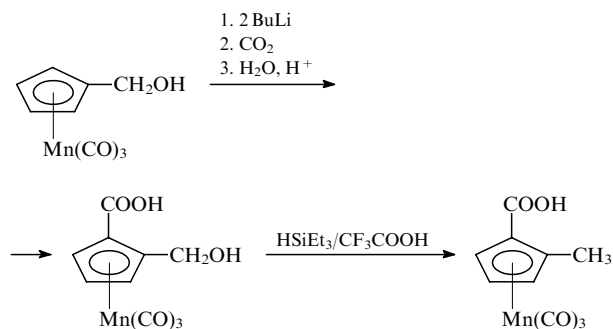


Напротив, металлизирование дифенилфосфинопроизводного (**Mn**) PPh_2 идет также региоселективно, но только в β -положение, что, очевидно, связано с пространственными факторами. Реакции Li-производного этого фосфина с ДМФА и Ph_2PCl приводят к фосфиноальдегиду **18a** и 1,3-бис(дифенилфосфино)цимантрено (**18b**). Из альдегида в реакции с ДМФА и HCOOH получено диметиламинометильное производное **18c**.⁹³



R = CHO (a), PPh_2 (b), CH_2NMe_2 (c)

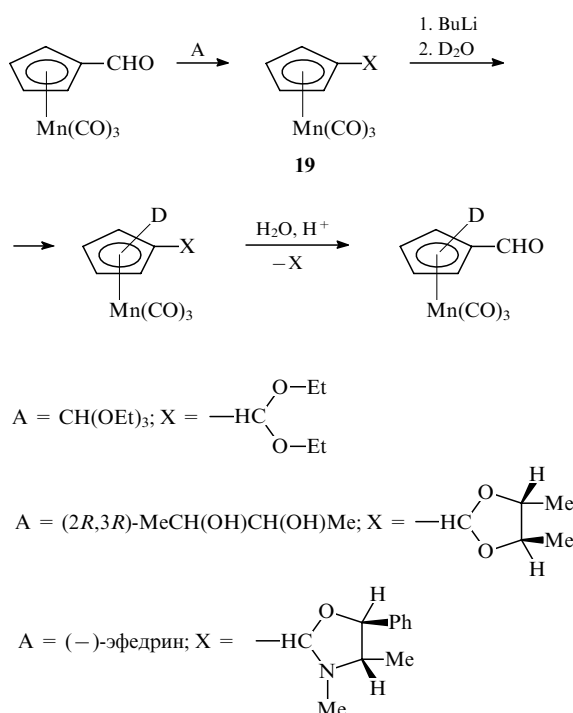
Ранее для синтеза 1,2- и 1,3-метилцимантренилкарбоновых кислот был предложен метод, основанный на ацилировании метилцимантрена с последующим окислением смеси полученных метилацетилпроизводных иодом в пиридине, и разделением смеси полученных кислот либо их эфиров дробной перекристаллизацией и хроматографией.¹⁴¹ При этом в результате многостадийного синтеза выход 1,2-метилцимантренилкарбоновой кислоты не превышает 10%. Недавно разработан усовершенствованный метод синтеза 2-метилцимантренилкарбоновой кислоты,⁹² основанный на стереоселективном металлизировании оксиметилцимантрена, который легко получается из цимантренкарбальдегида восстановлением NaBH_4 в EtOH.⁹³ Восстановление оксиметильной группы до метильной проведено методом ионного гидрирования в системе $\text{Bu}_2\text{SiH}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$. Абсолютная конфигурация 2-метилцимантренилкарбоновой кислоты определена путем химической корреляции с альдегидом **14b**, абсолютная конфигурация которого установлена ранее методом PCA.¹⁵⁵



В настоящее время существуют два метода получения оптически активных соединений ряда ЦТМ с планарной хиральностью. Первый из них — классическое расщепление рацематов через промежуточное образование и разделение диастереоизомеров.^{141–143, 155} Второй метод основан на кинетически контролируемом ферментативном восстановлении дизамещенных хиральных и ахиральных соединений и описан на одном примере в работе¹⁶⁰. В каждом конкретном случае необходим тщательный подбор оптимальных реагентов и условий расщепления.

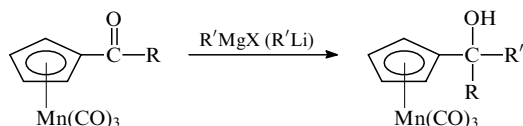
Недавно разработан новый подход к синтезу оптически активных 1,2-дизамещенных производных ЦТМ с планарной хиральностью, основанный на реакции региоселективного металлизирования бутиллитием ряда новых монозамещенных производных.^{161–164} В этом методе исходное ахиральное соединение с функциональным заместителем — цимантренилкарбоновая кислота или цимантренкарбальдегид — предварительно превращается в хиральное производное с помощью оптически активной молекулы-индуктора А. Далее следует стадия введения второго заместителя —

обычно металлизирование бутиллитием, и действие соответствующих реагентов (D_2O , CO_2 и др.). На третьей стадии молекула-индуктор удаляется из образующегося диастереомерного продукта кислотным гидролизом.



Металлизирование соединений **19** при действии BuLi идет исключительно по СН-положениям Ср-кольца, при этом региоселективность процесса зависит от природы реагента А.^{161, 162} В качестве молекул-индукторов А могут быть использованы (–)-норэфедрин, (–)-2-аминобутанол, (R)-фенилэтандиол, (S)-пролинол.^{162, 163} Этот подход был применен для синтеза энантиомеров 1,2- и 1,3-метилцимантренилкарбоновой кислоты.¹⁶¹ Благодаря широким возможностям реакции металлизирования этот метод позволяет непосредственно получать энантиомеры планарнохиральных соединений с широким набором заместителей. Замещением двух групп СО в 3-метилцимантренкарбоновой кислоте и ее эфирах на разные фосфиновые лиганды получены соединения, содержащие два элемента хиральности — хиральный центр у металла и хиральную плоскость.^{165, 166}

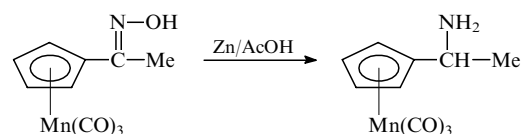
Производные ЦТМ с хиральным центром в боковой цепи обычно получают путем образования этого центра из уже имеющегося прохирального фрагмента. Типичным примером является синтез вторичных и третичных карбинолов из кетонов.^{167, 168}



В случае метилцимантренилкетонов показано, что восстановление 1,2-изомеров идет с высокой степенью стереоселективности, тогда как для 1,3-изомеров селективность намного ниже.¹⁶⁹ Стереоселективность в магнийорганическом синтезе достаточно высока, причем соотношение между энантиомерами существенно зависит от природы радикалов R и R'. Аналогичные реакции для кетона с конденсированным полиметиленовым циклом изучены в работе¹⁵². Хиральные карбинолы ряда ЦТМ могут быть превращены в другие хиральные производные (эфиры, азиды, нитрилы, амины и др.) реакциями этерификации и нуклеофильного замещения.

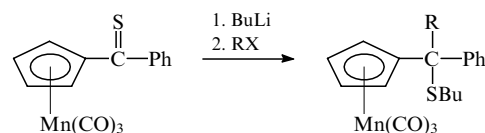
В некоторых случаях для получения оптически активных производных ЦТМ с хиральным центром использовали асимметрический синтез. При восстановлении ацетил- и бензоилцимантронов под действием комплекса алюмогидрида лития с хинином образуются соответствующие карбинолы, однако их оптический выход не превышает 10–15%.¹⁶⁹

Еще один пример образования хирального центра — восстановление оксимов кетонов до первичных аминов.¹⁷⁰



Синтезированный таким путем рацемический α-аминоэтилцимантрен был разделен на энантиомеры кристаллизацией солей с (+)-d-винной кислотой. Из этого амина получены α-диметиламиноэтилцимантрен (**Mn**)CH(Me)NMe₂, его иодметилат (**Mn**)CH(Me)⁺NMe₃I[–] и ацетиламинопроизводное (**Mn**)CH(Me)NHC(O)Me, абсолютная конфигурация которого установлена методом рентгеноструктурного анализа.¹⁷⁰ В дальнейшем были синтезированы 14 оптически активных производных аминцимантронов общей формулы (**Mn**)CH(Me)X [X = NH₂, NHCHO, NHMe, NHCH₂Ph, NHCH₂(**Mn**), N₃], а также основания Шиффа (**Mn**)CH(Me)N=CHPh, (**Mn**)CH(Me)N=CH(**Mn**) и др., и изучены их хирооптические свойства.¹⁷¹ В работе¹⁷² описаны реакции оптически активного (+)-α-фенилэтиламина с (**Mn**)CH₂Cl, (**Mn**)C(O)Cl и (**Mn**)CHO, в результате которых осуществлен синтез соответствующих соединений с хиральным центром в β-положении боковой цепи. Как и для соединений с хиральным центром в α-положении, протоны и ядра углерода в положениях 2, 5 и 3, 4 диастереотопны и дают различные сигналы в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C.

Реакция тиокетона (**Mn**)(Ph)C=S с бутиллитием идет по так называемому «тиофильному» пути с металлизированием атома серы. При обработке продукта реакции электрофилами получены ранее неизвестные металлоценные сульфиды с хиральным центром в α-положении.¹⁷³

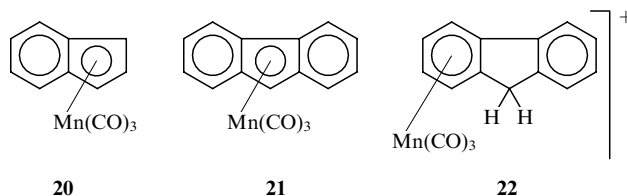


R = H, D, Me

V. Комплексы с полициклическими лигандами и полиядерные производные цимантрена

Ниже рассмотрены синтез и свойства комплексов Mn(CO)₃ с инденом, флуореном и родственными им соединений, в которых Ср-лиганд является частью более сложной циклической системы.

Если в лиганде имеются одновременно 5- и 6-членные циклы, то возможны два типа координации фрагмента Mn(CO)₃. Координация по η⁵-типу дает нейтральные соединения **20** и **21**, содержащие инденильный или флуоренильный



лиганд. Известен также катионный комплекс **22**, в котором остаток $\text{Mn}(\text{CO})_3$ связан с циклическим лигандом по η^6 -типу.

Для инденильных и флуоренильных комплексов характерны металлоторпные перегруппировки, в ходе которых происходит миграция фрагмента $\text{Mn}(\text{CO})_3$ от 5- к 6-членному циклу и обратно.

Комплексы **20** и **21** впервые получены при взаимодействии $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ с инденил- и флуоренилнатрием (выход 56 и 11%),¹⁷⁴ или с Me_3Sn -производными индена и флуорена (выход 62 и 20%).¹⁷⁵ Позднее был разработан усовершенствованный метод их синтеза в результате реакций $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_2\text{Br}$ с инденил- или флуоренилкалием.¹⁷⁶ Инденильные комплексы Mn и Re можно получить также прямым синтезом при кипячении декакарбониллов $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ в избытке индена как растворителя с выходом до 90%.¹⁷⁷

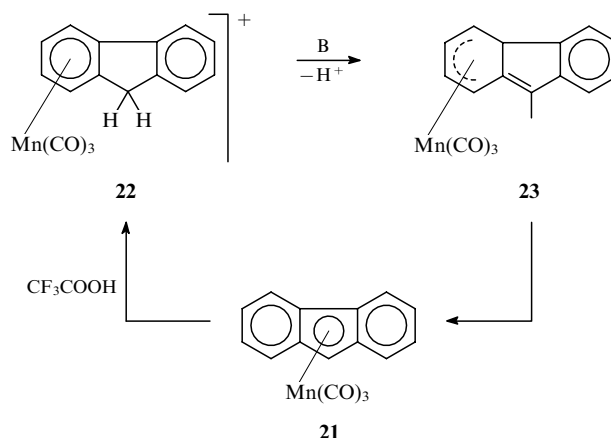
В комплексах **20** и **21** имеет место фотохимическое замещение CO на PPh_3 , AsPh_3 и SbPh_3 ,¹⁷⁴ однако, в отличие от ЦТМ, для них возможно не только фотохимическое, но и термическое замещение CO на фосфины и фосфиты. При изучении кинетики термического замещения CO (декалин, 200°C) отмечено заметное повышение скорости реакции в ряду $\text{C}_5\text{H}_5 < \text{C}_9\text{H}_7 < \text{C}_{13}\text{H}_9$.^{178, 179} Эти реакции имеют общий второй порядок и первый порядок по концентрации комплекса и лиганда; для них предложен ассоциативный механизм с промежуточным образованием η^3 -интермедиата. При фотохимическом замещении CO на PPh_3 такой эффект не обнаружен, что указывает на диссоциативный механизм процесса.¹⁸⁰ В комплексе **20** легко идет замещение CO на NO с образованием катиона $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})^+$ (см¹⁷⁶). Получен также¹⁸¹ катионный, хиральный по атому Mn, комплекс $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)^+$, при взаимодействии которого с анионами $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ происходит легкое расщепление связи $\text{Mn}-\text{C}(\text{Cr})$ с удалением инденильного лиганда и образованием комплексов $\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{X}$.¹⁸¹

В 80-е годы выполнен цикл работ по изучению реакций замещения водорода в инденильном и флуоренильном лигандах. В реакции $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3$ с избытком $\text{MeC}(\text{O})\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ ацетилирование проходит одновременно как в 5-, так и в 6-членном цикле, причем соотношение между изомерами существенно зависит от условий реакции.¹⁸² Методом конкурирующего ацилирования показано, что реакционная способность инденильного лиганда выше, чем циклопентаденильного. В случае $(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ацетилирование идет только по 6-членному циклу и сопровождается расщеплением связи $\text{Mn}-\eta^5$ -лиганд.¹⁸³ Кроме 2-ацетилового производного выделены также 2-ацетилфлуорен и флуоренон. Заметно меньшая прочность связи между η^5 -лигандом и $\text{Mn}(\text{CO})_3$ в $(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_3$ по сравнению с $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3$ согласуется с масс-спектрометрическими данными о прочности соответствующих связей в газовой фазе.¹⁸⁴ В реакции ацилирования $(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_3$ выделены и охарактеризованы рентгеноструктурно так же и продукты частичного гидрирования одного из 6-членных циклов.¹⁸⁵

При изотопном обмене водорода в системе $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ замещение H на D происходит в обоих кольцах лиганда $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$, хотя замещение в 5-членном цикле преобладает.¹⁸³ Комплекс $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3$ металлируется бутиллитием в ТГФ при -40°C , но реакция идет неселективно и образуется смесь 1- и 2-изомеров, содержащих Li в 5-членном цикле.¹⁸⁶ Конкурирующее металлирование смеси (C_9H_7) - и $(\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_3$ показывает, что инденильный лиганд более реакционноспособен.¹⁸⁷

Для инденильных и флуоренильных производных марганца и рения очень характерны металлоторпные перегруппировки. При взаимодействии флуорена с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ (кипячение в гексане) получен катионный комплекс **22**. Его депротонирование основаниями (*t*-BuOK, MeONa, NEt_3 и др.) дает нейтральный комплекс **23**, который при нагревании или хранении в твердом виде в результате перегруппировки

$\eta^6 \rightarrow \eta^5$ -типа переходит в термодинамически более устойчивый комплекс **21**.¹⁸⁸

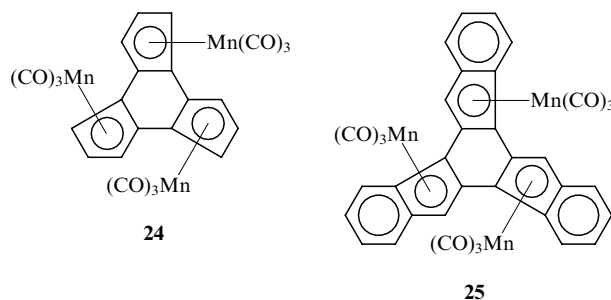


Методом РСА установлено, что комплекс **23** имеет строение, типичное для циклогексаденильных производных.¹⁸⁹ Квантовохимические расчеты $\eta^6 \rightarrow \eta^5$ -перегруппировки флуоренильных комплексов показывают,¹⁹⁰ что η^6 -изомер менее устойчив (на ~ 7 ккал·моль⁻¹), чем η^5 -изомер, а энергия активации перегруппировки через η^3 -интермедиат составляет 25 ккал·моль⁻¹. Кинетические исследования $\eta^6 \rightarrow \eta^5$ -перегруппировок для флуоренильных комплексов $(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}$ или PBU_3) подтвердили результаты расчетов.¹⁹¹

Обратная $\eta^5 \rightarrow \eta^6$ -перегруппировка обнаружена при изучении протонирования комплекса **21** в присутствии CF_3COOH .¹⁹² Предполагается, что протон кислоты присоединяется непосредственно к флуоренильному лиганду. В η^5 -инденильных комплексах Mn и Re аналогичные $\eta^5 \rightarrow \eta^6$ -перегруппировки происходят (согласно¹⁹³) только в присутствии более сильных кислот HSO_3F и $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$. В комплексах с фосфиновыми лигандами $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ и $(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ основность центрального атома металла повышена по сравнению с таковой в трикарбонильных комплексах, и в присутствии CF_3COOH происходит только протонирование по атому Mn, а металлоторпная перегруппировка не идет.

Случай $\eta^5 \rightarrow \eta^1$ -перегруппировки флуоренильного лиганда наблюдали в реакции $(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_3$ с избытком PBU_3 (см.¹⁷⁹). В более поздней работе¹⁹⁴ комплекс $(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2$ был выделен и охарактеризован совокупностью спектральных методов.

Свойства инденильных и флуоренильных комплексов марганца и других переходных металлов подробно рассмотрены в обзоре¹⁹⁵. Недавно появились сообщения об исследовании металлоторпных перегруппировок в трикарбонильных комплексах марганца с другими полициклическими углеводородами, такими как флуораден,¹⁹⁶ 9,10-дигидро-9-метилиндо[1,2*a*]инден и его аналоги.^{197, 198} Строение биядерного комплекса $(\eta^5, \eta^5\text{-L})\text{Mn}_2(\text{CO})_6$, где $\text{L} = 3,5$ -диметилазулен, установлено методом РСА.¹⁹⁹ Бисмарганец-трикарбонильные комплексы *симм*- и *асимм*-индацена получены^{200, 201} в результате взаимодействия соответствующего



Синтезы дицимантренила

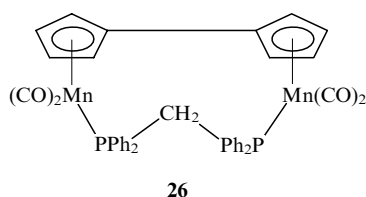
Исходные соединения	Выход дицимантренила, %	Другие продукты реакции	Ссылки
(Mn)AuPPh ₃ + Cl ₂	72	(Mn)Cl	205
(Mn)AuPPh ₃ + Br ₂	33	(Mn)Br	205
(Mn)MgI + CoCl ₂	30	—	76
	15	—	206
(Mn)Li + CoCl ₂	13	—	206
(Mn)I + Cu (см. ^a)	21	—	206
(Mn) ₂ Hg + Ag (см. ^a)	67	—	206, 207
(Mn)Cu + I ₂	10	(Mn)I	208
(Mn)B(OH) ₂ + Cu(OAc) ₂	10	ЦТМ	209
(Mn)Li + CuBr ₂	52	—	210
(Mn)Li + CuCl ₂	69	—	211
(Mn)Li + CuCl ₂	90	—	212
(Mn)Cu + Br ₂	50	—	211
(Mn)Ag + Br ₂	23	—	211
Mn(CO) ₅ Br + фульвалентиталлий	86	—	213

^a Пиролиз с порошками металлов.

ших бисциклопентадиенильных анионов с Mn(CO)₅Br или Mn(CO)₃Py₂Br. Недавно получен²⁰² также трисмарганецтрикарбонильный комплекс **24**, а исходя из углеводорода труксена — комплексы, содержащие один и два остатка Mn(CO)₃, а также трискомплекс **25**.^{203, 204}

Простейшим соединением, в котором две части лиганда связаны через простую С—С-связь, является комплекс дицимантренил (Mn)—(Mn). Он был синтезирован в 1969 г. одновременно тремя группами ученых.^{76, 205, 206} Сводка различных методик его получения приведена в таблице. Эти методики включают реакции окислительного сочетания двух фрагментов (CO)₃MnC₅H₄, образующихся при действии солей металлов на реактив Гриньяра (Mn)MgI или на (Mn)Li, и реакции радикального сдвигания в ходе пиролиза металлопроизводных ЦТМ [(Mn)Cu, (Mn)Ag, (Mn)₂Hg]. Оптимизированный выход дицимантренила в реакции (Mn)Li с тщательно обезвоженным CuCl₂ доходит до 90%.²¹²

Хотя дицимантренил известен уже более 20 лет, для него описана только одна реакция замещения в Ср-кольце: ацетилирование смесью MeC(O)Cl + AlCl₃, которое идет в положение 3 (см.²⁰⁷). Другие реакции замещения, в том числе металлизирование BuLi, не исследованы. Как и в ЦТМ, группы СО в одном или одновременно в двух фрагментах Mn(CO)₃ можно заместить на *n*- и *π*-донорные лиганды (трифенилфосфин, этилен, циклооктен, диметилацетилен, пиридин) с образованием как моно-, так и дизамещенных соединений. При взаимодействии дицимантренила с дифосфином Ph₂PCH₂PPh₂ выделен комплекс **26**, охарактеризованный методом РСА. Из-за жесткого хелатного скелета дифосфина в комплексе **26** существенно нарушена копланарность двух Ср-колец, плоскости которых образуют друг с другом двугранный угол 65°. ²¹²



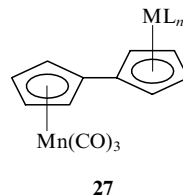
Известно, что при отсутствии пространственных препятствий подобная система дифульваленила является плоской.

Цимантренилферроцен²¹⁴ и ряд его производных^{215–217} получены при термической реакции галогенферроценов с (Mn)Cu, (Mn)Ag или (Mn)₂CuAg.

Свойства цимантренилферроцена исследованы более подробно, чем дицимантренила.²¹⁷ В зависимости от типа реагента замещение идет либо в ферроценовом, либо в цимантренильном ядре. Так, при ацетилировании уксусным ангидридом в присутствии H₃PO₄, т.е. в мягких условиях, ацетильный заместитель входит в незамещенное кольцо ферроцена. Напротив, при действии BuLi металлизуется Ср-кольцо в цимантренильном ядре. Реакция Li-производного цимантренилферроцена с B(OBu)₃ после гидролиза дает (3-ферроценил)цимантренилборную кислоту, из которой после действия CuBr₂ или HgCl₂ получены комплексы с Вг- или HgCl-заместителями в цимантренильном фрагменте. При изучении изотопного обмена водорода с кислотой найдено, что введение акцепторного цимантренильного заместителя снижает скорость обмена в ферроценильном ядре примерно на порядок по сравнению с незамещенным ферроценом.¹⁰⁵

При термолитизе смеси Ag-производного диметиламинометилферроцена с (Mn)Cu или (Mn)Ag при 120°C в результате сочетания двух металлоценильных фрагментов получен 2-(диметиламинометил)-1-цимантренилферроцен и ряд его производных.^{218, 219} Тот же комплекс образуется и при окислительном сочетании смеси литиевых производных диметиламинометилферроцена и ЦТМ.²¹⁹

Реакцией фенилцимантрена с Cr(CO)₃(MeCN)₃ получен комплекс цимантренилбенхротрена.²²⁰ При взаимодействии H₃Mn₃(CO)₁₂ с азуленом выделен комплекс,²²¹ в котором два азуленовых ядра связаны С—С-связью в положении 4—4'; его строение установлено методом РСА.²²² Исходя из монометаллических производных дифульвалена осуществлен синтез гетеродвудерных комплексов **27**.²²³

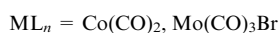
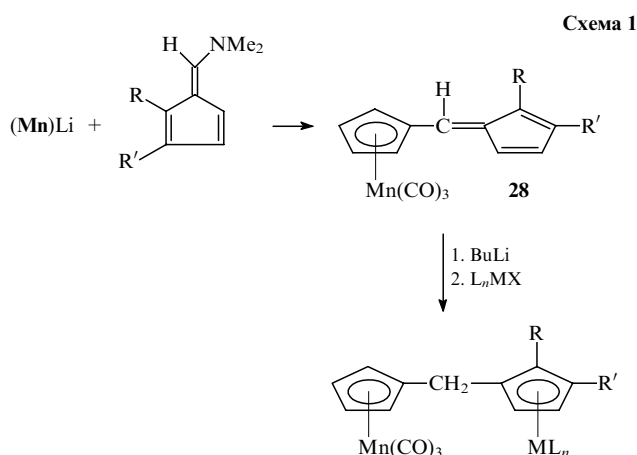


ML_n = W(CO)₃, Mo(CO)(PMe₃)₂Me

В рассмотренных выше соединениях два одинаковых или разных металлосодержащих фрагмента соединены через связь С—С. Наряду с ними получено также большое число соединений общей формулы (Mn)—X—ML_n, где остаток цимантрена связан с другой металлоорганической группировкой ML_n через углеродсодержащий фрагмент X, где X = CO, CH₂, C(O)CH₂ и др. Взаимодействием бензоилцимантренов (Mn)C(O)C₆H₄R или кетона (Mn)C(O)CH₂Ph и ряда его производных с Cr(CO)₆ при кипячении в диглиме получены двудерные комплексы (Mn)—X—C₆H₄RCr(CO)₃, где X = CO, CH₂, CH₂CO, CHCH(OH), CH=CH и др.²²⁴ Диталиевое производное дициклопентадиенилметана является удобным предшественником в синтезе различных гомо- и гетеробиядерных комплексов, в том числе и дицимантренилметана (Mn)₂CH₂.²²⁵

Для синтеза гетеробиядерных производных ЦТМ предложено использовать 6-диметиламинофульвен (схема 1).²²⁶

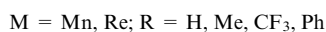
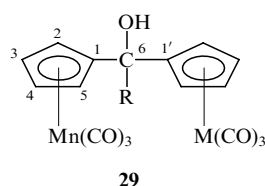
Сравнительно легкая доступность интермедиата **28**, строение которого охарактеризовано методом РСА, открывает путь к синтезу различных биядерных комплексов с фрагментом (Mn)CH₂. При взаимодействии диметиламинофульвена с индениллитием и далее с (CO)₃Py₂Mn(Br) (Py — пиридин), получен цимантренилзамещенный бензофульвен — аналог соединения **28**, где RR' — конденсированное бензольное кольцо.²²⁷ При аурировании ацилцимантрена



действием соли оксония $(Ph_3PAu)_3O^+BF_4^-$ в присутствии NaH получен²²⁸ комплекс $(Mn)C(O)CH_2AuPPh_3$, в котором при действии HCl легко расщепляется связь C—Au. Реакциями хлоридов $(Mn)CH_2Cl$, $(Mn)C(O)CH_2Cl$ или хлорангидрида $(Mn)C(O)Cl$ с карбонилат-анионами Na^+ML_n в ТГФ получена серия биядерных комплексов общей формулы $(Mn)-X-ML_n$, где $X = CH_2$ (см.²²⁹), $C(O)CH_2$ (см.²³⁰) или $C(O)$ (см.^{231–235}), а $ML_n = Fe(CO)_2Cr$, $Mo(CO)_3Cr$, $W(CO)_3Cr$, $Mn(CO)_5$ или $Re(CO)_5$. Соединения, содержащие фрагменты $Fe(CO)_2Cr$ и $W(CO)_3Cr$ охарактеризованы методом PCA.^{236, 237} Для некоторых комплексов этого типа проведены реакции фотохимического замещения лигандов CO на PPh_3 у атомов Fe, Mo и W. Характерное свойство этих соединений — способность к легкому декарбонилированию с образованием соответствующих соединений со связями C_3H_4-M (см. ниже).

Гексакарбонилвольфрам $W(CO)_6$ обычным образом реагирует с $(Mn)Li$, давая после алкилирования $Et_3O^+BF_4^-$ карбеновый комплекс $(CO)_5W=C(OEt)(Mn)$ с цимантренильным заместителем у карбенового атома углерода. При действии $AlBr_3$ он легко переходит²³⁸ в карбиновый комплекс $[(CO)_4W \equiv C(Mn)]^+$. Реакциями $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ с цимантренилфосфинами получены²³⁹ биядерные комплексы типа $(C_6H_6)Cr(CO)_2(Mn)L$, где $L = PPh_2$ или CH_2PPh_2 .

В ряде работ синтезированы соединения, содержащие в одной молекуле два или три цимантренильных фрагмента. Подавляющее большинство этих синтезов проведено через цимантрениллитий. Реакция $(Mn)Li$ с цианоферроценом в присутствии MeOH дает кетимин $(Mn)-C(NH)-Fc$ (Fc — ферроценил).²⁴⁰ Гидролиз кетимина приводит к кетону $(Mn)C(O)Fc$, идентичному с полученным ранее²⁴¹ ацилированием ферроцена хлорангидридом $(Mn)C(O)Cl/AlCl_3$. При металлизации метилцимантрена с последующей обработкой ДМФА образуется смесь изомеров 2- и 3-метилформилцимантрена, восстановление которой $NaBH_3(CN)$ в присутствии NH_4OAc в MeOH приводит к вторичным аминам вида $[(CO)_3MnC_3H_3(Me)CH_2]_2NH$. Из последних соединений получены слоистые материалы на основе кислого фосфата циркония.²⁴² Реакция реактива Гриньяра $(Mn)MgI$ (полученного из иодцимантрена и магния в ТГФ) с $N(CH_2Cl)_3$ приводит²⁴³ к третичному амину $[(Mn)CH_2]_3N$.



Ряд работ посвящен синтезу и исследованию свойств полиядерных карбинолов ряда ЦТМ. Реакциями $(Mn)Li$ с ацетил- и бензоилцимантеном получены биядерные карбинолы $(Mn)_2C(R)OH$, где $R = Me$ или Ph ,⁸³ а в реакции с дицимантренилкетоном синтезирован карбинол $(Mn)_3C(OH)$.²⁴⁴ При действии кислот эти карбинолы переходят в соответствующие устойчивые ионы карбеня (см. ниже). Биядерные карбинолы $(Mn)_2C(R)OH$ могут быть получены и в одну стадию в результате взаимодействия двух эквивалентов $(Mn)Li$ с хлорангидридами $RC(O)Cl$. В карбинолах **29** при $M = Mn$, плоскость, проходящая через атомы O (оксигруппы), C(6) и соседний атом H или C радикала R не будет являться плоскостью симметрии, поскольку, как показано ниже, оба остатка $(CO)_3MnC_3H_4$ занимают по отношению к ней разные положения. Поэтому в каждом фрагменте C_3H_4 группы CH в положениях 2, 5 и 3, 4 диастереотопны (элементы симметрии отсутствуют). Это четко проявляется в спектрах ПМР, где четыре протона C_3H_4 -лиганда образуют спиновую систему ABCD и дают четыре отдельных сигнала,²⁴⁵ а также в спектрах ЯМР ^{13}C . Исследование реакционной способности карбинолов с $R = H$ или Me показало, что металлизирование BuLi идет с высокой регио- и стереоселективностью, а в случае $R = CF_3$ или Ph происходит их разложение. При гашении²⁴⁵ литиевых производных D_2O дейтерий внедряется на ~90% только в одно из двух α -положений в каждом из колец C_3H_4 . Исследование строения этих карбинолов в кристалле методами PCA и молекулярной механики (расчет конформаций) показало, что молекулы имеют хиральную конформацию с различной ориентацией двух цимантренильных остатков, причем строение карбинолов с $R = Me$ отличается от строения карбинолов с $R = CF_3$ или Ph , что позволяет объяснить наблюдаемые различия в их реакционной способности.²⁴⁶ Строение карбинола с $R = Me$ и родственных соединений установлено методом PCA.^{247, 248}

Цикл статей^{249–252} посвящен применению катализируемого палладием кросс-сочетания металлоорганических фрагментов (Mn) для синтеза биядерных комплексов. При взаимодействии иодцимантрена (получен из $(Mn)Li$ и 1,2-диiodэтана или I_2) с $Bu_3SnC \equiv CSnBu_3$ в присутствии $(MeCN)_2PdCl_2$ в ДМФА образуется двузамещенный ацетилен $(Mn)C \equiv C(Mn)$, реакция которого с $Co_2(CO)_8$ приводит²⁴⁹ к тетраэдрическому кластеру $(Mn)_4C \equiv C(Mn)_4Co_2(CO)_6$ с остовом Co_2C_2 . Аналогично из $(Mn)I$ и $Bu_3SnC \equiv CH$ получен сначала монозамещенный ацетилен $(Mn)C \equiv CH$, а из него при взаимодействии с Et_2NSnR_3 — комплекс $(Mn)C \equiv CSnR_3$ ($R = Me$ или Bu). Кросс-сочетание этого ацетилена с иодпроизводными $IC_5H_4ML_n$ привело к синтезу гетеробиядерных комплексов $(Mn)C \equiv CC_5H_4ML_n$, где $ML_n = Fe(CO)_2Me$, $W(CO)_3Me$ или $Re(CO)_3$.²⁵⁰ Исходя из $(Mn)C \equiv CSnMe_3$ и $IC_5H_4Fe(CO)_2CH_2Ph$ получен биядерный комплекс $(Mn)C \equiv CC_5H_4Fe(CO)_2CH_2Ph$, а в реакции с $Co_2(CO)_8$ — кобальтсодержащий кластер (в результате координации $Co_2(CO)_6$ по тройной связи). Строение последнего комплекса доказано методом PCA.²⁵¹ При действии на ацетиленовый комплекс $(Mn)C \equiv CH$ основанием (KOH в MeOH) при 0°C в присутствии источника иода (N-иодсукцинимид или 1,2-диiodэтан) получен иодзамещенный ацетилен $(Mn)C \equiv CI$, который в реакции с избытком диимида $NH = NH$ в результате восстановления тройной связи до двойной переходит в β -винилиодид $(Mn)CH = CHI$. При кросс-сочетании этого винилиодида с $Me_3SnC \equiv CC_5H_4ML_n$ получены комплексы типа $(Mn)CH = CH-C \equiv CC_5H_4ML_n$, где $ML_n = Re(CO)_3$, $W(CO)_3Me$ и $Fe(CO)_2Me$.²⁵²

При изучении фотохимии ЦТМ в вазелиновом масле при 77 K зарегистрировано образование интермедиата $CrMn(CO)_2$ и небольших количеств нового биядерного комплекса $Cr_2Mn_2(CO)_5$. Последний образуется в результате присоединения $CrMn(CO)_2$ к ЦТМ.²⁵³ Фотохимические реакции биядерных комплексов марганца и хрома, в том числе

(Mn) — (Mn) и (Mn)CH₂(Mn) исследованы в матрицах из аргона при 12 К в работе²⁵⁴.

В работе²⁵⁵ при взаимодействии цимантренкарбальдегида с пирролом при кипячении с MeCOOH и продувании воздухом получен новый металлоорганический порфирин — мезо-тетрацимантренилпорфирин.

VI. Соединения

с элементоорганическими заместителями

К настоящему времени получено множество соединений со связями (CO)₃MnC₅H₄—E, где E — элементы I–VIII групп Периодической системы: Li, Cu, Ag, Au, Mg, Cd, Hg, B, Tl, La, Y, Sm, Sr, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Ti, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ni, Pt. Их получение и свойства рассмотрены ниже.

1. Соединения с элементами I–V групп

Синтезы производных ЦТМ через (Mn)Li описаны в обзоре¹ и в гл. III–V данного обзора. Значительное внимание уделено также синтезу ЦТМ-производных, содержащих Cu, Ag и Au. Соединения (Mn)Cu и (Mn)Ag получены в результате взаимодействия цимантренилборной кислоты (Mn)B(OH)₂ или ее ангидрида соответственно с Cu(OAc)₂ (см.²⁰⁸) и AgNO₃.²⁵⁶ Для них характерны два типа реакций: расщепление σ-связей C—Cu, C—Ag при действии электрофилов, и использование в синтезе как источников фрагмента (Mn). Соединения (Mn)Cu и (Mn)Ag удачно дополняют (Mn)Li, причем для реакций с их участием характерно сдвигание цимантренильных радикалов с образованием дицимантренила.^{208, 211}

При действии галогенидов меди(I) на (Mn)Li (соотношение 1 : 2) в ТГФ при –50°C происходит растворение CuHal с образованием растворов цимантренилкупратов, (Mn)₂CuLi и др. Эти растворы, в отличие от (Mn)Li, устойчивы как при комнатной, так и при повышенной температуре, что позволяет использовать данные соединения для введения цимантренильного остатка в широком интервале температур.²⁵⁷

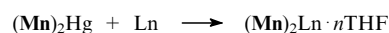
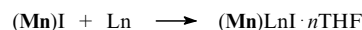
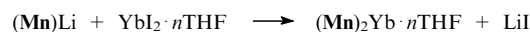
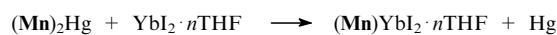
Действием (Mn)Ag на CuI получено полимерное или олигомерное производное (Mn)₂AgCu,²¹⁶ строение которого не установлено, а свойства аналогичны свойствам монометаллических производных. В частности, реакции с иодбензолом и бромферроценом приводят к образованию соответственно фенилцимантрена и цимантренилферроцена.²¹⁶

Реакцией (Mn)Li с ClAuPPh₃ получен комплекс (Mn)AuPPh₃,²⁰⁵ в котором одну карбонильную группу можно заменить на PPh₃ фотохимически без разрыва связи C—Au. Реакция (Mn)AuPPh₃ и его фосфинового производного с HBF₄ или с Ph₃PAu⁺BF₄[–] дает комплексные соли [(CO)₂LMnC₅H₄(AuPPh₃)₂]⁺BF₄[–] (см.²⁵⁸). Позднее эти же соли были получены²⁵⁹ взаимодействием (Mn)₂Hg с MeAuPPh₃ в присутствии HBF₄. Связи C—Au в цимантренильных производных золота легко расщепляются электрофильными реагентами.^{205, 256}

Свойства ртутных производных ЦТМ — (Mn)HgX (X = Cl, Br, I) и (Mn)₂Hg — были подробно изучены в 60-х годах (см. обзор¹). Использование (Mn)₂Hg в синтезе дицимантренила рассмотрено выше.²⁰⁷ При действии (Mn)Li на CdI₂ получена смесь (Mn)CdI и (Mn)₂Cd.²⁶⁰ При металлизации амина (Mn)CH₂NMe₂ и обработке его Li-производного соединениями ртути RHgX, где R = Mn(CO)₅, Re(CO)₅ или фенилкарборанил, получены 1,2-дизамещенные цимантрены (CO)₃MnC₅H₃(HgR)CH₂NMe₂. При действии на (CO)₃MnC₅H₃(Li)CH₂NMe₂ галогенидов ртути HgX₂ (X = Cl, Br, I) в зависимости от соотношения реагентов выделены меркурпроизводные (CO)₃MnC₅H₃(HgX)CH₂NMe₂ (1 : 1) и [(CO)₃MnC₅H₃CH₂NMe₂]₂Hg (2 : 1); последний охарактеризован методом РСА.²⁶¹ В этом комплексе обнаружена слабая внутримолекулярная координация ртути с двумя атомами азота диметиламиногрупп.

Синтез цимантренилборной кислоты и ее ангидрида впервые описан еще в 1969 г.²⁶² Кислота (Mn)B(OH)₂ использована для получения Cu- и Ag-производных ЦТМ,^{208, 256} ее реакция с солями меди CuCl₂ и CuBr₂ является удобным методом синтеза хлор- и бромцимантрена (выход более 85%).²⁰⁹ Синтез и реакции ферроцилцимантренилборной кислоты описаны в работе²¹⁷.

Цимантренильные производные лантаноидов (Yb, Sm, Eu) получены действием (Mn)Li или (Mn)₂Hg на иодиды LnI₂·nТГФ или на порошок металлических лантаноидов.^{263–266}



Комплекс (Mn)YbI, как и (Mn)Li, легко реагирует с Me₃SiCl и Ph₃SnCl, образуя соединения со связями (Mn)—Si и (Mn)—Sn.²⁶⁶ При взаимодействии (Mn)Li с TiCl₃ (ТГФ, –50°C) получен бис(цимантренил)галлийхлорид — (Mn)₂TiCl. Это же соединение синтезировано из (Mn)₂Hg и TiCl₃ в эфире или в CHCl₃ при 25°C.²⁶⁷

Для синтеза соединений со связями (Mn)—E, где E — элемент IV группы (Si, Ge, Sn, Pb), использовали реакции (Mn)Li с соответствующими галогенидами. Исходя из хлорсиланов R₃SiCl получены цимантренилсиланы (Mn)SiR₃, где SiR₃ = SiPh₃²⁶⁸ или SiRR'R''.^{269, 270} Реакцией (Mn)SiMePhCl с LiC≡CFC получен цимантренилзамещенный силилацетилен (Mn)SiMePh—C≡CFC.²⁷¹ Реакции гидросилирования ацетиленов RC≡CH (где R = SiEt₃, SiPh₃, Ph, Fc) силианом (Mn)SiMePhH в присутствии катализатора Шпайера на основе H₂PtCl₆ идут неселективно и дают смеси продуктов двух типов,^{272–275} охарактеризованные методом РСА.^{276, 277} При взаимодействии (Mn)Li с MeSiCl₃ синтезирован трис(цимантренил)силан — (Mn)₃SiMe.²⁷⁸ Добавление раствора (Mn)Li к силиану Me₂SiHCl (ТГФ, –80°C) дает (Mn)SiMe₂H, однако при обратном порядке введения реагентов получен дизамещенный комплекс (Mn)₂SiMe₂. Реакции (Mn)SiMe₂H с Co₂(CO)₈ или с Ir(CO)(PPh₃)₃H сопровождаются расщеплением связи Si—H и приводят к синтезу комплексов типа (Mn)SiMe₂—ML_n, где ML_n = Co(CO)₄ или Ir(CO)(PPh₃)₂H.²⁷⁹

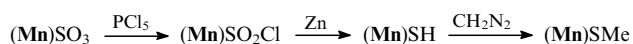
Взаимодействием (Mn)Li с хлоридами Ph₃ECl получены соответствующие соединения (Mn)EPh₃, где E = Ge, Sn, Pb.²⁶⁸ При E = Sn под действием HCl одновременно происходит расщепление σ-связи C—Sn (выход ЦТМ ~10%) и замещение Ph на Cl с образованием (Mn)SnPhCl₂, который в реакции с NaMn(CO)₅ дает трехядерный комплекс (Mn)SnPh[Mn(CO)₅]₂.²⁶⁸ Описан синтез цимантренилстаннанов (Mn)₂SnR₂, где R = Cl, Ph, Fc,²⁸⁰ а также (Mn)₄Sn (см.²⁸⁰) и ряда их производных.²⁸¹ Строение хлорстаннанов (Mn)₂SnCl₂ и (Mn)₃SnCl охарактеризовано методом РСА.^{282, 283}

Прямым фосфорилированием в условиях реакции Фриделя–Крафтса при взаимодействии ЦТМ с PCl₃ получены цимантренилфосфоновые кислоты (Mn)P(O)(OH)H и (Mn)₂P(O)OH (выход 4 и 0.6% соответственно),¹⁰⁰ а в реакции ЦТМ с Et₂NPCl₂/AlCl₃ — фосфин (Mn)₃P.²⁸⁴ Действием реактива Гриньяра (Mn)MgI (полученного из иодцимантрена и Mg в присутствии 1,2-дибромэтана) на Ph₂PCl синтезирован фосфин (Mn)PPh₂, а из него кватернизацией с PhCH₂Br — четвертичная соль фосфония (Mn)P⁺Ph₂CH₂Ph Br[–]. Разложение этой соли щелочью дает ЦТМ (92.3%) и толуол (6.3%), что указывает на высокую устойчивость аниона (Mn)[–] (см.²⁸⁵). Фосфины (Mn)PPh₂ и (Mn)CH₂PPh₂ тоже получены с помощью (Mn)Li.⁹⁵ Фосфин (Mn)PPh₂ образуется в реакции фосфинсульфида C₅H₅P(S)Ph₂ с

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.²⁸⁶ Реакциями $(\text{Mn})\text{Li}$ с PCl_3 или с хлорфосфинами синтезированы дихлорфосфин $(\text{Mn})\text{PCl}_2$ и $(\text{Mn})\text{PR}_2$, где $\text{R} = \text{OEt}$ или NEt_2 .²⁸⁷ Взаимодействие $(\text{Mn})\text{P}(\text{OEt})_2$ с 1,3-дихлорацетоном приводит²⁸⁸ к цимантренилфосфонату $(\text{Mn})\text{P}(\text{O})(\text{OEt})-\text{OC}(\text{CH}_2\text{Cl})=\text{CH}_2$. При действии PhPCl_2 на $(\text{Mn})\text{Li}$ получен бис(цимантренил)фенилфосфин $(\text{Mn})_2\text{PPh}$.²⁸⁹ Показано, что цимантренилфосфины проявляют все обычные свойства третичных фосфинов, в частности, окисляются до фосфиноксидов, присоединяют серу, вступают в реакции Штаудингера, Перкова и др.^{284–287} Металлированием $(\text{Mn})\text{PPh}_2$ и последующей реакцией с Ph_2PCl получен 1,3-бис(дифенилфосфино)цимантрен — единственное соединение, содержащее в Cr -лиганде два фосфиновых заместителя.⁹³

Соединения со связями $(\text{Mn})-\text{As}$ не описаны. Реакция BiCl_3 с $(\text{Mn})\text{Ag}$ дает $(\text{Mn})_3\text{Bi}$,²⁵⁶ имеющий, согласно данным РСА, тригонально-пирамидальное строение.²⁹⁰ Взаимодействием $(\text{Mn})\text{Li}$ с SbCl_3 и BiCl_3 получают $(\text{Mn})_3\text{Sb}$ и $(\text{Mn})_3\text{Bi}$, термолит которых при 330°C приводит к образованию следующих продуктов: для Sb — ЦТМ, CO , полимер циклопентадиена, металлические Mn и Sb ; для Bi — металлический Bi и дицимантренил.²⁹¹ Литиевое производное $(\text{Mn})\text{Li}$ реагирует с PhBiCl_2 ; при этом образуется $(\text{Mn})_2\text{BiPh}$, который в реакции с CuCl_2 дает хлорцимантрен, хлорбензол, дицимантренил и дифенил.²⁹²

Для получения соединений со связями $(\text{Mn})-\text{S}$ использовали реакцию сульфирования. При сульфировании метилцимантрена образуется смесь 1,2- и 1,3-изомеров (метилцимантренил)сульфокислоты. Реакцией с PCl_5 из них синтезированы сульфохлориды и другие производные по схеме:^{76, 77, 99}



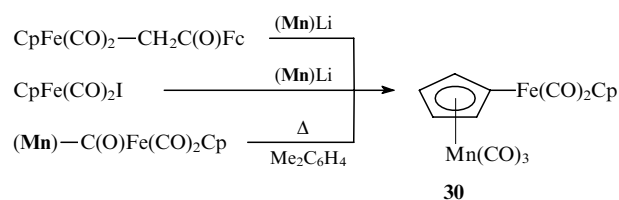
Ацилирование MeS -производных дает смеси кетонов.^{77, 99} Синтез цимантронов с заместителями SMe и SPh описан в работах^{39–42}, а получение дисульфидов — в работах^{43, 76, 100}. Физиологически активные производные барбитуровой кислоты, содержащие фрагменты $(\text{Mn})\text{SO}_2\text{CH}_2$, представлены в работе²⁹³. О синтезе 1,2-дизамещенных производных $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_3(\text{R})\text{SO}_2\text{NMe}_2$ говорилось выше.⁹⁴

При взаимодействии $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3^+$ с илидами $\text{C}_5\text{H}_5\text{ER}_3$ образуются новые катионные комплексы $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4-\text{ER}_n^+ \text{X}^-$, где $\text{ER}_n = \text{PPh}_3$ или SMe_2 ;²⁹⁴ комплекс с группой SMe_2 охарактеризован рентгеноструктурно.²⁹⁵ При взаимодействии $(\text{Mn})\text{Li}$, а также его Р-аналога со свободными халькогенами, в результате внедрения халькогена по связи $\text{C}-\text{Li}$ образуются малоустойчивые интермедиаты $(\text{Mn})\text{ELi}$, которые при окислении кислородом воздуха переходят в диметаллодихалькогениды с общей формулой $(\text{M})-\text{E}-\text{E}-(\text{M})$ [здесь $(\text{M}) = (\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4$ или $(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4$, $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$]. В реакциях двух эквивалентов $(\text{M})\text{Li}$ с SCl_2 , SeCl_4 или TeCl_4 получены комплексы с общей формулой $(\text{M})-\text{E}-(\text{M})$.²⁸⁹

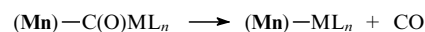
2. Соединения с переходными металлами

Реакция $(\text{Mn})\text{Li}$ с Cr_2TiCl_2 дает комплекс $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{Mn})_2$, в котором по рентгеноструктурным данным атом Ti имеет тетраэдрическое окружение.²⁹⁶

В 1974–1984 гг. опубликована серия работ А.Н.Несмеева с соавт.^{297–231} по синтезу и исследованию химии комплексов типа $(\text{Mn})-\text{ML}_n$, где $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Re}, \text{Fe}, \text{Ni}$. Свойства комплекса $(\text{Mn})-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (**30**) изучены наиболее полно. Он образуется либо при действии $(\text{Mn})\text{Li}$ на $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ или $\text{CpFe}(\text{CO})_2-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Fc}$,²⁹⁷ либо при термическом декарбонилировании $(\text{Mn})\text{C}(\text{O})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$.²³¹

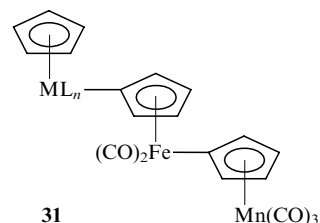


Аналогичные комплексы $(\text{Mn})-\text{ML}_n$, где $\text{ML}_n = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$, $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$,^{232–234} $\text{Mn}(\text{CO})_5$ и $\text{Re}(\text{CO})_5$ ²³⁵ также образуются при термическом декарбонилировании по схеме:



Комплекс $(\text{Mn})-\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cp}$ со связью $(\text{Mn})-\text{Ni}$ образуется в реакциях $(\text{Mn})\text{Li}$ с $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ или с никелоценом.²⁹⁸ Для всех соединений типа $(\text{Mn})-\text{ML}_n$ характерно легкое расщепление связей $\text{C}_5\text{H}_4-\text{M}$ под действием электрофилов (кислоты, соли ртути, иода, $\text{MeC}(\text{O})\text{Cl}$ и др.) с образованием соответственно ЦТМ, меркургалогенидов $(\text{Mn})\text{HgX}$ и иодцимантрена.^{235, 298} В условиях термической или фотохимической реакции возможно замещение CO на PPh_3 у атомов Fe , Mo и W (см.^{231–234}) или CO у атома Mn на PPh_3 и толан в комплексе $(\text{Mn})-\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cp}$.²⁹⁹ Термическое декарбонилирование использовано также для синтеза комплекса $(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{MnC}_5\text{H}_4-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$,³⁰⁰ в котором при УФ-облучении идет замещение CO у атома Fe на PPh_3 .³⁰¹ Строение комплексов $(\text{Mn})-\text{Fe}(\text{CO})(\text{L})\text{Cp}$, где $\text{L} = \text{CO}$ или PPh_3 , установлено методом РСА.³⁰²

Более подробно исследована химия комплекса **30** и его производных. Связь $\text{C}-\text{Fe}$ легко расщепляется при действии I_2 в CH_3Cl или $\text{MeCO}^+\text{BF}_4^-$, однако она оказалась устойчивой к действию HgCl_2 в бензоле.³⁰³ В условиях меркурирования ЦТМ комплекс **30** реагирует с ацетатом ртути, причем меркурирование идет в C_5H_4 -кольцо у атома Mn . После обработки CaCl_2 получено хлормеркурпроизводное, которое легко образует симметричное соединение.³⁰⁴ Оказалось, что связи $\text{C}-\text{H}$ в Cr -кольце при атоме Fe имеют высокую CH -кислотность и способны участвовать в реакции протонного замещения. Комплекс **30** вступает в изотопный обмен водорода с $\text{EtOD}-\text{EtONa}$ (бензол, 100°C) и металлируется при действии BuLi .³⁰⁵ Карбонизация Li -производного **30** дает кислоту $(\text{Mn})-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH}$ (pK_a 5.09, в 50%-ном EtOH), которая в 3–4 раза сильнее бензойной (pK_a 5.7 в тех же условиях).³⁰⁵ Способность комплекса **30** к металлированию позволила получить ряд полиядерных комплексов на его основе. Реакциями Li -производного с металлогалогенидами $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$, $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ или $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Cl}$ синтезированы трехядерные комплексы **31**, где $\text{ML}_n = \text{Fe}(\text{CO})_2$,³⁰⁶ $\text{Mo}(\text{CO})_3$ и $\text{W}(\text{CO})_3$.³⁰⁷



Соединения, содержащие последовательность металлов $\text{Fe}-\text{Fe}-\text{Mn}$ и $\text{Mo}-\text{Fe}-\text{Mn}$, охарактеризованы методом РСА.^{306, 307} При действии на комплекс **30** BuLi и далее $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ получено иодпроизводное $(\text{Mn})-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_4\text{I}$, которое при взаимодействии с литиевым производным $(\text{Mn})-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}$ образует аналогичный четырехядерный комплекс «лестничного» типа с последовательностью металлов $\text{Mn}-\text{Fe}-\text{Fe}-\text{Mn}$.³⁰⁸ Синтез четырехядерного

комплекса с последовательностью Fe—Fe—Fe—Mn, охарактеризованного рентгеноструктурно, описан в работе³⁰⁹.

При термоллизе комплексов (Mn)—M(CO)₃Cr, где M = Mo (см.³²⁴) или W (см.³¹⁰), образуются сложные смеси двух- и трехядерных комплексов, содержащих продукты миграции фрагментов (Mn) в Cr-кольца при Mo и фрагмента (CO)₃WC₃H₄ в Cr-кольцо при Mn. Взаимодействие (Mn)—Ni(PPh₃)₃Cr с *n*-толиллизонитрилом приводит³¹¹ к разрыву связи Ni—C.

В реакции (Mn)Li с *cis*-L₂PtCl₂ при –50°C легко происходит замещение одного атома Cl с образованием комплекса (Mn)—PtL₂Cl (L = PPh₃).³¹² Меркургалогениды (Mn)HgX легко реагируют с комплексом нульвалентной платины PtL₃ с внедрением карбеноидного фрагмента PtL₂ по связям Hg—Cl или Hg—Br.^{313,314} Строение продуктов реакции зависит от условий: при –20°C в толуоле образуются соединения со связью Pt—Hg типа (Mn)—Hg—PtL₂Cl, которые при нагревании до 20°C легко отщепляют ртуть, образуя комплексы (Mn)—PtL₂Cl. Два лиганда PPh₃ у атома ртути легко замещаются на хелатный дифосфин Ph₂PCH₂CH₂PPh₂. При протолизе платина-ртутных комплексов идет прото-демеркурирование с выделением ртути и образованием ЦТМ.³¹⁴ Дидимантренилртуть (Mn)₂Hg легко реагирует с PtL₃ при –20°C с образованием соединения (Mn)—Hg—PtL₂—(Mn), которое при нагревании до 20°C в результате элиминирования ртути переходит в комплекс (Mn)₂PtL₂, где атом Pt связан одновременно с двумя остатками цимантрена.³¹⁵

VII. Цимантрен как металлоорганическое основание Льюиса

Известно, что низковалентные комплексы переходных металлов представляют собой новый класс металлоорганических оснований Льюиса. Их основность связана с наличием у металла полностью или частично заполненных *d*-орбиталей,^{316–318} что характерно в основном для комплексов металлов V—VIII групп с конфигурацией *d*⁶–*d*⁹. Металлоорганические основания имеют несколько потенциальных центров основности. В зависимости от строения комплекса, лигандного окружения металла, природы электрофильного реагента и растворителя, атака электрофила может быть направлена по одному или нескольким центрам. Цимантрен и его фосфиновые производные проявляют все свойства оснований Льюиса: они способны присоединять протон, апротонные кислоты, галогены и др.

1. Реакции с протонными кислотами

Совокупностью методов ИК-, ПМР- и ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹³C и ³¹P показано, что ЦТМ, пентаэтилцимантрен, моно- и дифосфиновые производные ЦТМ при действии протонных кислот протонируются по атому марганца.^{319–324} Незамещенный ЦТМ — очень слабое основание: протонирование по металлу происходит только в присутствии сильной кислоты HSO₃F в CH₂Cl₂ при низких температурах. Даже при –100°C обмен между протоном Mn—H и средой является быстрым в шкале времени ЯМР. Пентаэтилцимантрен, в котором основность металла заметно повышена из-за донорного эффекта пяти этильных заместителей, в тех же условиях протонируется нацело с образованием связи Mn—H, причем при –105°C обмен протона Mn—H со средой проходит медленно.³²⁴ При замещении одной и особенно двух групп CO на фосфиновые лиганды основность металла сильно возрастает: моно- и дифосфиновые комплексы способны протонироваться по атому Mn уже в присутствии CF₃COOH.^{321–325} При исследовании протонирования в газовой фазе было определено³²⁶ сродство молекулы MeC₅H₄Mn(CO)₃ к протону, равное 203 ккал·моль^{–1}.

На примере производных цимантрена и бенхротрена обнаружен новый тип водородной связи в η-комплексах переходных металлов. При исследовании взаимодействия ЦТМ и его фосфиновых производных с более слабыми донорами протона, такими как (CF₃)₃COH и безводный HCl (в растворе жидкого ксенона при 160–240 К, а также в CCl₄ при 293 К) удалось зафиксировать образование водородных связей с кислородом лиганда CO. Образование таких связей сопровождается смещением частот ν(CO), а также частоты ν(OH) донора протона. Величины смещения частоты Δν(OH) сильно зависят от основности металла и числа фосфиновых лигандов и составляют от ~75 см^{–1} для ЦТМ до 240 см^{–1} и более для дифосфиновых комплексов. Возможно образование водородных связей как с одной, так и с двумя группами CO одновременно.^{327–330}

Методами ИК-спектроскопии и молекулярной механики исследовано образование внутри- и межмолекулярных водородных связей, а также преимущественные конформации в карбинолах, содержащих один фрагмент (Mn), с общей формулой (Mn)C(OH)RR' и в их ренийевых аналогах.³³¹

2. Реакции с апротонными кислотами

Цимантрен и его фосфиновые производные реагируют как основания не только с протоном, но и с апротонными кислотами — солями Hg, Al, Ga, Sn. Незамещенный ЦТМ не реагирует с HgCl₂, а в случае ацетата или трифторацетата ртути конечным результатом реакции является ртутирование с замещением одного или всех пяти атомов водорода.¹⁰¹ Возможно, что первоначальная атака Hg может быть направлена по атому металла с последующей миграцией в Cr-кольцо. Цимантрен не реагирует с SnCl₄, но пентаэтилцимантрен уже дает с SnCl₄ аддукт по атому Mn.

Координация по атому кислорода СО-группы происходит только при взаимодействии незамещенного ЦТМ с AlCl₃ или AlBr₃ в бензоле.^{332,333} Место атаки AlX₃ (центр в молекуле ЦТМ с наиболее высокой основностью) зависит от природы растворителя. При переходе от неполярного C₆H₆ к полярным CH₂Cl₂ или ClCH₂CH₂Cl изменяется место атаки: в случае бензола AlX₃ дает аддукты по атому кислорода СО-группы, а в полярных растворителях — по атому металла.³³³ Место атаки и присоединения AlX₃ однозначно следует из направления и величин сдвигов частот ν(CO) в ИК-спектрах. Моно- и дифосфиновые комплексы реагируют с AlX₃ и GaCl₃ только по атому Mn.

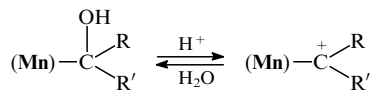
Методом калориметрического титрования изучена^{334,335} энергетика взаимодействия ЦТМ и пентаэтилцимантрена с AlBr₃: энтальпия образования аддукта (–ΔH) по кислороду — Cr(CO)₂MnCO...AlBr₃ равна 18.9 ккал·моль^{–1}, а при координации по атому металла в аддукте (Et₅C₅)(CO)₃Mn...AlBr₃ — 22.0 ккал·моль^{–1}.

Известно,¹ что при 20°C галогены Cl₂ и Br₂ расщепляют ЦТМ с разрывом связи Mn—кольцо. Однако при действии одного эквивалента галогена в CCl₄ на ЦТМ в растворе CH₂Cl₂ при –50°C происходит³³⁶ присоединение галогена к металлу с образованием ионных комплексов [CrMn(CO)₃Cl]⁺Cl[–] или [CrMn(CO)₃Br]⁺Br₃[–].

Таким образом, центром с наиболее высокой основностью в молекуле ЦТМ в зависимости от типа реагента может быть либо атом Mn (H⁺, галогены), либо кислород СО-группы (только AlCl₃ и AlBr₃ в бензоле). При переходе к азацимантрени (η⁵-C₄H₄N)Mn(CO)₃ ситуация резко меняется: в этом случае атака апротонных кислот направлена по атому азота.³³⁷

VIII. Стабилизация цимантренилом соседнего катионного и радикального центров

При действии на карбинолы ряда ЦТМ-кислот (например CF_3COOH) в результате отрыва воды образуются очень устойчивые карбокатионы, стабилизированные одним-тремя остатками (**Mn**).^{338–343}



R, R' = H, Me, Et, Ph, Fc

При действии кислоты на карбинол (**Mn**)₃COH получен катион трисцимантренилкарбения (**Mn**)₃C⁺, а исходя из карбинолов, содержащих один или два фосфиновых лиганда, получены соответствующие фосфинсодержащие карбокатионы, устойчивость которых заметно повышена за счет донорных фосфиновых лигандов.²⁴⁴ Переход карбинолов ряда ЦТМ в карбокатионы сопровождается повышением частот $\nu(\text{CO})$ и смещением всех сигналов в спектрах ПМР и ЯМР ¹³C, что связано с сильной делокализацией положительного заряда с участием Cr-кольца и металлкарбонильного фрагмента. Кинетическая устойчивость карбокатионов с остатками цимантрена охарактеризована измерением скорости сольволиза ацетатов.³⁴⁴ При действии HBF_4 на карбокатионы выделены твердые цимантренилкарбениевые соли в виде их фторборатов.³⁴⁵ С высокой устойчивостью цимантренильных ионов карбения и способностью цимантренила сильно стабилизировать соседний катионный центр связана легкость реакций ионного гидрирования цимантренилкетоннов.³⁴⁶ Электрохимические свойства цимантренилкарбениевых солей изучены в работе.³⁴⁷

В связи с отмеченной выше способностью цимантренила эффективно стабилизировать соседний катионный центр, представляет интерес оценка электронных эффектов цимантренила как заместителя. Методом ЯМР ¹⁹F для мета- и пара-замещенных фторфенилцимантренов оценены индуктивная (σ_I) и резонансная (σ_R) составляющие суммарного электронного влияния, равные 0.172 и –0.02 (по данным работы³⁴⁸), и 0.141 и –0.024 (по данным работы²⁶). Цимантренил по индуктивному влиянию является слабым акцептором, а по механизму сопряжения — слабым донором, причем при замещении CO на фосфины его акцепторные свойства падают, а донорные растут.²⁶

Цимантренил может стабилизировать также соседний радикальный центр. При восстановлении натрием бензоилцимантрена³⁴⁹ или биядерных кетоннов⁶⁶ типа $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_3\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5\text{RCr}(\text{CO})_3$ образуются соответствующие анион-радикалы (кетилы), в которых радикальный центр стабилизирован цимантренильным, фенильным или бенхротренильным заместителем. Их строение и делокализация неспаренного электрона изучены методом ЭПР.

Выше при изложении свойств соединений со связью (**Mn**)–P (см. гл. VI) было отмечено, что при щелочном разложении соли фосфония (**Mn**)P⁺Ph₂CH₂PhBr[–] в основном получается ЦТМ и в незначительном количестве толуол. На этом основании был сделан вывод, что цимантренил способен хорошо стабилизировать соседний анионный центр.²⁸⁵

* * *

В заключение рассмотрим еще несколько работ, которые появились в печати за время подготовки рукописи к набору. Из литиевой соли фенилазоциклопентадиениланиона с $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}$ получен с выходом 45% комплекс $(\eta^5\text{-PhN}=\text{NC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$.³⁵⁰ Описано получение новых

замещенных производных циклопентадиенилталлия и синтезы на их основе. Анион $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Na}^+$ с этилацетатом образует смесь изомерных 1,2- и 1,3-метилацетилциклопентадиениланионов (в соотношении 1:1), которые при действии EtOTf переходят в смесь соответствующих таллиевых производных, разделенную перекристаллизацией из EtOH. Реакцией 1,2-производного с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ получен планарнохиральный комплекс — 1-ацетил-2-метилцимантренил.³⁵¹ Из аниона Cr^-Na^+ с этилбензоатом получен бензоилциклопентадиенилнатрий, который при действии EtOTf образует $\text{TiC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Ph}$. Последний, реагируя с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, дает бензоилцимантренил.³⁵² Реакциями цимантрениллития с SiCl_2 и Ph_2SiCl_2 получены биядерные комплексы общей формулы (**Mn**)–X–(**Mn**), где X = S или SiPh₂. Восстановление 1-ацетил-2-метилцимантрена под действием $\text{LiAlH}_4/\text{TiCl}_3$ приводит к смесям диастереоизомерных комплексов типа $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_3\text{Me}-\text{X}-\text{C}_5\text{H}_3\text{MeMn}(\text{CO})_3$. В мягких условиях образуются пинаконы [X = C(OH)Me–C(OH)Me], которые в более жестких условиях в результате дегидратации переходят в олефины [X = C(Me)=C(Me)]. При восстановлении ацетилцимантрена системой $\text{KC}_8/\text{TiCl}_3$ образуется смесь аналогичных дуюдерных олефинов.³⁵³ В развитие работы²⁸⁹ показано, что литиевые производные цимантрена и $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ легко реагируют с халькогенами, давая (**Mn**)ELi (E = S, Se, Te) и его рениевые аналоги. Эти литиевые производные протонируются с образованием халькогенолов (**Mn**)EH, которые легко окисляются до дисульфидов; изучены реакции (**Mn**)ELi с CH_2I_2 , $\text{PhC}(\text{O})\text{Cl}$ и другими хлорангидридами.³⁵⁴ Взаимодействие цимантрениллития с C-карборанильными производными ртути или B-карборанильными производными таллия приводит к синтезу новых биядерных комплексов со связями (**Mn**)–Hg и (**Mn**)–Tl.³⁵⁵ Реакция $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{Cl}_4\text{Li}$ с галогенидами $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ или $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ дает комплексы $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{Cl}_4\text{X}$, где X = $\text{Mn}(\text{CO})_5$ или AuPPh_3 .³⁵⁶

Литература

1. В кн. *Методы элементоорганической химии. Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца*. Книга 2. Наука, Москва, 1974. С.781
2. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. V.4. (Eds G.Wilkinson, F.G.Stone, E.W.Abel). Pergamon Press, New York; London, 1982. P.113
3. K.G.Caulton. *Coord. Chem. Rev.*, **38**, 1 (1981)
4. А.Г.Гинзбург. *Химия π-циклопентадиенильных комплексов марганца. Т.2. (Итоги науки и техники. Серия координационная химия. Металлоорганическая химия)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1990
5. C.E.Holloway, M.Melnik. *J. Organomet. Chem.*, **396**, 129 (1990)
6. P.J.Fitzpatrick, Y.Le Page, J.Sedman, I.S.Butler. *Inorg. Chem.*, **20**, 2852 (1981)
7. J.Cowie, E.J.M.Hamilton, J.C.V.Laurie, A.J.Welch. *J. Organomet. Chem.*, **394**, 1 (1990)
8. K.Chor, C.Pommer, M.Diot. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **100**, 193 (1983)
9. J.R.Chipperfield, J.C.R.Sneyd, D.E.Webster. *J. Organomet. Chem.*, **178**, 177 (1979)
10. А.с. 647303 СССР; *Бюл. изобрет.*, **6**, 84 (1979)
11. Е.А.Чернышев, М.Д.Решетова, А.Д.Волынских. *Журн. общ. химии*, **50**, 952 (1980)
12. Е.А.Чернышев, А.С.Дмитриев, Н.М.Жаркова, Ю.Н.Молоканов, О.Н.Фурса. *Хим. пром-ть*, 498 (1977)
13. G.A.M.Munro, P.L.Pauson. *J. Organomet. Chem.*, **160**, 177 (1978)
14. J.P.Williams, A.Wojcicki. *Inorg. Chem.*, **16**, 3116 (1977)
15. R.B.King, N.N.Ackermann. *Inorg. Chem.*, **13**, 637 (1974)
16. C.G.Kreiter, W.Lipps. *J. Organomet. Chem.*, **253**, 339 (1983)
17. C.Charrier, F.Mathey. *Tetrahedron Lett.*, 2407 (1978)
18. C.Charrier, F.Mathey. *J. Organomet. Chem.*, **170**, C41 (1979)
19. N.J.Gogan, C.K.Chu. *J. Organomet. Chem.*, **93**, 363 (1975)

20. M.B.Freeman, L.G.Sneddon, J.C.Huffman. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5194 (1977)
21. M.B.Freeman, L.G.Sneddon. *Inorg. Chem.*, **19**, 1125 (1980)
22. P.G.Gassman, C.H.Winter. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4228 (1986)
23. P.Singh, M.D.Rausch, T.E.Bitterwolf. *J. Organomet. Chem.*, **352**, 273 (1988)
24. M.D.Rausch, B.G.Conway. *Organometallics*, **4**, 688 (1985)
25. С.П.Губин, А.А.Коридзе, Н.А.Огородникова, Б.А.Квасов. *Докл. АН СССР*, **205**, 346 (1972)
26. Т.Е.Bitterwolf. *J. Organomet. Chem.*, **7**, 409 (1968)
27. S.S.Jones, M.D.Rausch, T.E.Bitterwolf. *J. Organomet. Chem.*, **396**, 279 (1990)
28. Т.Е.Bitterwolf. *J. Organomet. Chem.*, **386**, 9 (1990)
29. D.W.Macomber, W.P.Hart, M.D.Rausch. *Adv. Organomet. Chem.*, **21**, 20 (1982)
30. K.J.Reimer, A.Shaver. *J. Organomet. Chem.*, **93**, 239 (1975)
31. В.А.Нефедов. *Журн. общ. химии*, **39**, 665 (1969)
32. B.Quinn, A.Shaver. *Inorg. Chim. Acta*, **50**, 141 (1981)
33. K.J.Reimer, A.Shaver. *Inorg. Chem.*, **112**, 157 (1990)
34. K.M.Young, M.S.Wrighton. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2707 (1990)
35. W.A.Herrman, M.Huber. *J. Organomet. Chem.*, **140**, 55 (1977)
36. K.J.Reimer, A.Shaver. *Inorg. Synth.*, **20**, 190 (1980)
37. В.А.Нефедов. *Журн. орг. химии*, **9**, 719 (1973)
38. K.Sünkel, D.Motz. *Chem. Ber.*, **121**, 799 (1988)
39. K.Sünkel, D.Steiner. *J. Organomet. Chem.*, **368**, 67 (1989)
40. K.Sünkel, D.Motz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 939 (1988)
41. K.Sünkel, D.Steiner. *Chem. Ber.*, **122**, 609 (1989)
42. K.Sünkel, A.Blum, K.Polborn, E.Lippmann. *Chem. Ber.*, **123**, 1227 (1990)
43. K.Sünkel, A.Blum. *Chem. Ber.*, **125**, 1605 (1992)
44. А.Н.Несмеянов, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, И.Б.Злотина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1326 (1964)
45. R.B.King, A.Efraty. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3773 (1972)
46. R.B.King, M.Z.Iqbal, A.D.King. *J. Organomet. Chem.*, **171**, 53 (1979)
47. I.Bernal, I.D.Korp, W.A.Herrmann, R.Serrano. *Chem. Ber.*, **117**, 434 (1984)
48. R.C.Hemond, R.P.Hughes, H.B.Locker. *Organometallics*, **5**, 2391 (1986)
49. M.Rausch, Tsai Woei-Min, J.W.Chambers, R.D.Rogers, H.G.Alt. *Organometallics*, **8**, 816 (1989)
50. И.Р.Лятифов, П.В.Петровский, Р.Б.Материкина, В.Н.Бабин. *Металлоорг. химия*, **2**, 789 (1989)
51. И.Р.Лятифов, Г.И.Гулиева, В.Н.Бабин, П.В.Петровский. *Металлоорг. химия*, **2**, 793 (1989)
52. K.Sünkel, J.Hoffmann. *Organometallics*, **11**, 3923 (1992)
53. C.Arsenault, P.Bougeard, B.G.Sayer, S.Yeroushalmi, M.J.McGlinchey. *J. Organomet. Chem.*, **265**, 283 (1984)
54. J.E.Ellis, R.A.Faltynek, S.G.Hentges. *J. Organomet. Chem.*, **120**, 389 (1976)
55. А.А.Баркатин, А.К.Баев. *Изв. АН БССР. Сер. хим.*, 64 (1984)
56. А.с. 891613 СССР; *Бюл. изобрет.*, **47**, 101 (1981)
57. Н.С.Хрущева, А.Г.Гинзбург, Н.И.Пышнограева, В.Н.Сеткина, В.И.Соколов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1200 (1986)
58. А.Н.Захаров, Б.В.Романовский, Д.Лука, В.И.Соколов. *Металлоорг. химия*, **1**, 119 (1988)
59. A.V.Cornwell, P.G.Harrison. *Acta Crystallorg., Sect. B*, **35**, 1694 (1979)
60. S.Lee, N.J.Cooper. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 716 (1991)
61. М.Н.Барсегова, Н.М.Лойм, Н.К.Баранецкая, В.Н.Сеткина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2634 (1986)
62. Н.М.Лойм, М.Н.Барсегова, В.А.Пивень, Е.В.Степанова, И.С.Лакоба. *Металлоорг. химия*, **2**, 1049 (1989)
63. W.Ruf, T.Renk, W.Siebert. *Z. Naturforsch.*, **31B**, 1028 (1976)
64. T.Renk, W.Ruf, W.Siebert. *J. Organomet. Chem.*, **120**, 1 (1976)
65. N.I.Gogan, C.K.Chu. *J. Organomet. Chem.*, **132**, 103 (1977)
66. N.I.Gogan, C.K.Chu, P.A.Narayana. *J. Organomet. Chem.*, **144**, 125 (1978)
67. А.Н.Несмеянов, Л.М.Корнева, М.И.Рыбинская. *Координац. химия*, **3**, 1394 (1977)
68. G.Sonnek, K.Haage, H.Reinheckel, L.M.Korneva, M.I.Rybinskaya. *Z. Chem.*, **21**, 331 (1981)
69. Л.М.Корнева, М.И.Рыбинская, Г.Зоннек, К.Хааге, Х.Райнхеккель, В.С.Каганович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2159 (1980)
70. M.Salisova, S.Toma. *Chem. Pap.*, **40**, 619 (1986)
71. М.И.Калинкин, Г.Д.Коломникова, В.Е.Пузанова, М.М.Гольдин, З.Н.Парнев, Д.Н.Курсанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1852 (1977)
72. E.J.Miller, C.A.Weigelt, J.A.Serth, R.Rusyd, J.Brenner, L.A.Luck, M.Godlewski. *J. Organomet. Chem.*, **440**, 91 (1992)
73. Т.Е.Bitterwolf, X.Dai. *J. Organomet. Chem.*, **440**, 103 (1992)
74. H.Egger, A.Nikiforov. *Monatsch. Chem.*, **99**, 2296 (1968)
75. H.Egger, A.Nikiforov. *Monatsch. Chem.*, **99**, 2311 (1968)
76. H.Egger, A.Nikiforov. *Monatsch. Chem.*, **100**, 1069 (1969)
77. C.Sergheraert, P.Marcinal, E.Cuignet. *J. Organomet. Chem.*, **139**, 283 (1977)
78. M.P.Balem, M.Le Plouzenec, M.Louer. *Nouv. J. Chim.*, **5**, 283 (1981)
79. M.P.Balem, M.Le Plouzenec, M.Louer. *Inorg. Chem.*, **21**, 2573 (1982)
80. Н.К.Баранецкая, М.А.Кондратенко, С.М.Лукашов, В.Н.Сеткина. *Металлоорг. химия*, **3**, 83 (1990)
81. А.Н.Несмеянов, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, Ю.В.Макаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 686 (1968)
82. А.Н.Несмеянов, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, Ю.В.Макаров. *Докл. АН СССР*, **178**, 1335 (1968)
83. Н.Е.Колобова, З.П.Валуева, К.Н.Анисимов, Г.З.Сулейманов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 910 (1978)
84. E.O.Fischer, A.Maasböl. *Chem. Ber.*, **100**, 2445 (1967)
85. Н.Е.Колобова, М.Я.Солодова, З.П.Валуева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 735 (1978)
86. Н.Е.Колобова, З.П.Валуева, М.Я.Солодова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2387 (1980)
87. N.M.Loim, N.A.Abramova, Z.N.Parnes, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **168**, C33 (1979)
88. А.И.Хатами, И.А.Мамедьярова, И.Р.Лятифов, М.Н.Нефедова. *Металлоорг. химия*, **3**, 110 (1990)
89. N.M.Loim, Z.N.Parnes, D.N.Kursanov. In *Thesis of VIII International Conference on Organometallic Chemistry. Sept. 1977. Kyoto, Japan*. P.65
90. D.N.Kursanov, Z.N.Parnes, N.M.Loim, N.E.Kolobova, I.B.Zlotina, P.V.Petrovskii, E.I.Fedin. *J. Organomet. Chem.*, **44**, C15 (1972)
91. N.M.Loim, D.N.Kursanov, Z.N.Parnes, N.N.Sul'dina, E.I.Fedin. *J. Organomet. Chem.*, **52**, C33 (1973)
92. Д.Н.Курсанов, Н.М.Лойм, М.В.Ларюкова, З.Ф.Муллахметова, З.Н.Парнес. *Докл. АН СССР*, **277**, 878 (1984)
93. N.M.Loim, P.V.Kondrat'ev, N.P.Solov'eva, V.A.Antonovich, P.V.Petrovskii, Z.N.Parnes, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **209**, 233 (1981)
94. R.G.Sutherland, A.K.V.Unni. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 703 (1977)
95. К.В.Кондратьев. *Дис. ... канд. хим. наук*, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1984
96. Н.М.Лойм, М.А.Кондратенко, В.И.Соколов. *Металлоорг. химия*, **4**, 813 (1991)
97. Н.М.Лойм, Е.В.Федаш, А.К.Шейнкман. *Металлоорг. химия*, **2**, 411 (1991)
98. M.Cais, J.Kozikowski. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5667 (1960)
99. C.Sergheraert, P.Marcinal, E.Guingnet. *J. Organomet. Chem.*, **120**, 329 (1976)
100. L.M.C.Shen, G.G.Long, C.G.Moreland. *J. Organomet. Chem.*, **4**, 362 (1966)
101. L.G.Kuzmina, A.G.Ginzburg, Yu.T.Struchkov, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **253**, 329 (1983)
102. В.Н.Сеткина, Д.Н.Курсанов. *Успехи химии*, **37**, 1729 (1968)
103. V.N.Setkina, N.K.Baranetskaya, A.G.Ginzburg, V.I.Zdanovich, M.N.Nefedova, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **61**, 287 (1973)
104. А.Г.Гинзбург. *Дис. ... докт. хим. наук*. Москва, ИНЭОС АН СССР, 1983
105. А.Н.Несмеянов, Д.Н.Курсанов, В.Н.Сеткина, В.А.Сазонова, Э.И.Федин, Н.Н.Седова, Ю.В.Волгин. *Докл. АН СССР*, **221**, 854 (1975)

106. Е.В.Быкова, Д.Н.Курсанов, В.Н.Сеткина. *Докл. АН СССР*, **208**, 1091 (1973)
107. М.В.Антонова, И.О.Шапино. *Металлоорг. химия*, **4**, 674 (1991)
108. А.Г.Милаев, В.Б.Панов, О.Ю.Охлобыстин. *Докл. АН СССР*, **257**, 1144 (1981)
109. Л.Ю.Ухин, А.И.Пыщев, В.В.Красников, Ж.И.Орлова, Г.Н.Дорофеев. *Докл. АН СССР*, **234**, 1351 (1977)
110. В.В.Красников, Г.Н.Дорофеев. *Химия гетероцикл. соединений*, **21** (1979)
111. А.Г.Милаев, О.Ю.Охлобыстин. *Химия гетероцикл. соединений*, **593** (1985)
112. Л.Ю.Ухин, В.В.Красников, Г.Н.Дорофеев. *Координац. химия*, **4**, 455 (1978)
113. А.А.Бумбер, А.Г.Милаев, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. общ. химии*, **53**, 606 (1983)
114. Д.Н.Курсанов, В.Н.Сеткина, С.П.Долгова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 869 (1979)
115. Д.Н.Курсанов, В.Н.Сеткина, С.П.Долгова, М.Н.Нефедова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1886 (1980)
116. V.G.Andrianov, Yu.T.Struchkov, P.V.Petrovskii, E.I.Fedin, D.N.Kursanov, S.P.Dolgova, V.N.Setkina. *J. Organomet. Chem.*, **221**, 183 (1981)
117. V.I.Bakmutov, P.V.Petrovskii, S.P.Dolgova, V.N.Setkina, E.I.Fedin, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **245**, 177 (1983)
118. A.S.Batsanov, S.P.Dolgova, V.I.Bakmutov, V.N.Setkina, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **291**, 341 (1985)
119. S.P.Dolgova, V.N.Setkina, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **292**, 229 (1985)
120. А.С.Бацанов, Ю.Т.Стручков, С.П.Долгова, В.Н.Сеткина, М.В.Галахов, С.В.Якушин, Ю.С.Некрасов. *Металлоорг. химия*, **5**, 985 (1992)
121. В.И.Соколов, Г.З.Сулейманов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1647 (1981)
122. J.C.Brunet, E.Cuingnet, H.Gras, P.Marcinal, A.Molz, C.Sergheraert, A.Tartar. *J. Organomet. Chem.*, **216**, 73 (1981)
123. Е.А.Чернышев, А.С.Дмитриев, Ю.В.Макаров. *Хим. пром-ть*, 276 (1982)
124. И.М.Гвердцители, Л.П.Асатиани, А.А.Цкварадзе. *Сообщ. АН ГССР*, **81**, 353 (1976); *РЖХим.*, 16Ж466 (1976)
125. Л.П.Асатиани. *Сообщ. АН ГССР*, **87**, 369 (1977); *РЖХим.*, 9Ж338 (1981)
126. Л.П.Асатиани. *Сообщ. АН ГССР*, **98**, 89 (1980); *РЖХим.*, 11Ж406 (1981)
127. А.Н.Несмеянов, В.А.Сазонова, В.Н.Постнов, А.М.Баран. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 902 (1979)
128. А.Н.Несмеянов, В.А.Сазонова, В.Н.Постнов, А.М.Баран. *Докл. АН СССР*, **241**, 1099 (1978)
129. А.Н.Несмеянов, А.М.Баран, Л.Эгерт, В.Н.Постнов, В.А.Сазонова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1402 (1979)
130. А.Н.Несмеянов, В.Н.Постнов, А.М.Баран, В.А.Сазонова. *Докл. АН СССР*, **258**, 124 (1981)
131. А.Н.Несмеянов, В.Н.Постнов, А.М.Баран, В.А.Сазонова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2829 (1980)
132. В.Н.Постнов, Е.И.Климова, В.А.Сазонова. *Докл. АН СССР*, **262**, 1398 (1982)
133. А.Н.Несмеянов, А.М.Баран, В.Н.Постнов, В.А.Сазонова, В.А.Чертков, Ю.Н.Поливин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2828 (1979)
134. А.Н.Несмеянов, А.М.Баран, В.Н.Постнов, В.А.Сазонова. *Докл. АН СССР*, **250**, 371 (1980)
135. А.Н.Несмеянов, В.Н.Постнов, В.А.Сазонова, Т.Н.Галахова, А.А.Кузнецов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2172 (1978)
136. В.Н.Постнов, В.А.Сазонова, Ю.Н.Поливин, В.А.Чертков. *Докл. АН СССР*, **264**, 96 (1982)
137. В.Н.Постнов, Ю.Н.Поливин, Д.В.Баженов, В.А.Сазонова. *Докл. АН СССР*, **276**, 373 (1984)
138. J.Frederic, S.Toma. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **52**, 174 (1987)
139. R.Riemschneider, W.Herrmann. *Liebigs. Ann. Chem.*, **648**, 68 (1961)
140. S.G.Gottis, H.Falk, K.Schlögl. *Tetrahedron Lett.*, 2857 (1965)
141. H.Gowal, K.Schlögl. *Monatsch. Chem.*, **98**, 2302 (1967)
142. H.Gowal, K.Schlögl. *Monatsch. Chem.*, **99**, 267 (1968)
143. H.Gowal, K.Schlögl. *Monatsch. Chem.*, **99**, 972 (1968)
144. К.Шлегль. *Успехи химии*, **39**, 1424 (1970)
145. К.Шлегль. В кн. *Избранные проблемы стереохимии*. Мир, Москва, 1970. С.48
146. R.Dabard, M.Le Plouzenec. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3594 (1972)
147. R.Dabard, M.Le Plouzenec. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3600 (1972)
148. M.Le Plouzenec, R.Dabard. *J. Organomet. Chem.*, **29**, C33 (1971)
149. M.Le Plouzenec, R.Dabard. *J. Organomet. Chem.*, **112**, 333 (1976)
150. A.Modiano, M.Cais. *Tetrahedron Lett.*, 31 (1960)
151. J.Tirouflet, B.Gauteron, R.Dabard. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 96 (1965)
152. M.Le Plouzenec, R.Dabard. *J. Organomet. Chem.*, **133**, 359 (1977)
153. V.A.Tsiryapkin, N.M.Loim, L.V.Nedospasova, Z.N.Parnes, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **182**, 441 (1979)
154. В.А.Цыряпкин, И.Е.Зельцер, Н.М.Лойм, Л.В.Недоспасова, З.Н.Парнес, Д.Н.Курсанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 872 (1979)
155. Yu.N.Belokon, I.E.Zeltser, N.M.Loim, V.A.Tsiryapkin, G.G.Alexandrov, D.N.Kursanov, Z.N.Parnes, Yu.T.Struchkov, V.M.Belikov. *Tetrahedron*, **36**, 1089 (1980)
156. Yu.N.Belokon, I.E.Zeltser, N.M.Loim, V.A.Tsiryapkin, Z.N.Parnes, D.N.Kursanov, V.M.Belikov. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 789 (1979)
157. Yu.T.Struchkov, Yu.N.Belokon, V.M.Belikov, I.E.Zeltser, G.G.Alexandrov. *J. Organomet. Chem.*, **210**, 411 (1981)
158. V.A.Tsiryapkin, N.M.Loim, L.V.Nedospasova, Z.N.Parnes, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **190**, 83 (1980)
159. N.M.Loim, M.V.Larukova, V.G.Andrianov, V.A.Tsiryapkin, Z.N.Parnes, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **248**, 73 (1983)
160. Y.Yamazaki, K.Hosono. *Tetrahedron Lett.*, 5313 (1989)
161. Н.М.Лойм, М.А.Кондратенко, В.И.Соколов. *Докл. АН СССР*, **320**, 1123 (1991)
162. Н.М.Лойм, М.А.Кондратенко, В.М.Соколов, К.М.Турдыбеков, Ю.Т.Стручков. *Металлоорг. химия*, **5**, 1176 (1992)
163. Н.М.Лойм, М.А.Кондратенко, В.И.Соколов. *Изв. РАН. Сер. хим.*, 182 (1993)
164. М.А.Кондратенко. *Дис. ... канд. хим. наук*. Москва, ИНЭОС РАН, 1992
165. F.Le Moigne, R.Dabard, M.Le Plouzenec. *J. Organomet. Chem.*, **122**, 365 (1976)
166. M.Le Plouzenec, F.Le Moigne, R.Dabard. *J. Organomet. Chem.*, **132**, 409 (1977)
167. А.Н.Несмеянов, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, И.Б.Злотина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1362 (1967)
168. А.Н.Несмеянов, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, И.Б.Злотина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 901 (1968)
169. M.Le Plouzenec, F.Le Moigne, R.Dabard. *J. Organomet. Chem.*, **111**, C38 (1976)
170. N.M.Loim, Z.N.Parnes, V.G.Andrianov, Yu.T.Struchkov, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **201**, 301 (1980)
171. N.M.Loim, M.A.Laryukova, P.V.Kondrat'ev, Z.N.Parnes. *J. Organomet. Chem.*, **301**, 173 (1986)
172. М.В.Ларюкова. *Дис. ... канд. хим. наук*. Москва, ИНЭОС АН СССР, 1988
173. С.П.Долгова, Б.Л.Туманский, С.П.Солодовников, Д.В.Загоревский, В.Н.Сеткина. *Металлоорг. химия*, **2**, 781 (1989)
174. R.B.King, A.Efraty. *J. Organomet. Chem.*, **23**, 257 (1970)
175. E.W.Abel, S.Moorhouse. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10**, 339 (1971)
176. Н.Е.Колобова, И.А.Лобанова, В.И.Зданович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1651 (1980)
177. В.И.Зданович, И.А.Лобанова, Н.Е.Колобова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2149 (1984)
178. M.E.Rerek, L.N.Ji, F.Basolo. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1208 (1983)
179. L.N.Ji, M.E.Rerek, F.Basolo. *Organometallics*, **3**, 740 (1984)
180. В.И.Зданович, М.Г.Езерницкая. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 685 (1981)
181. Н.Е.Колобова, И.А.Лобанова, В.И.Зданович, П.В.Петровский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 935 (1981)
182. И.А.Лобанова, В.И.Зданович, Н.Е.Колобова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2606 (1982)
183. И.А.Лобанова, В.И.Зданович, П.В.Петровский, Н.И.Васюкова, Н.Е.Колобова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1384 (1987)

184. В.Ф.Сизой, В.А.Семенов, В.И.Зданович, И.А.Лобанова, Н.Е.Колобова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2153 (1985)
185. И.А.Лобанова, А.С.Бацанов, В.И.Зданович, Ю.Т.Стручков, Н.Е.Колобова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 682 (1988)
186. И.А.Лобанова, В.И.Зданович, Н.Е.Колобова, П.В.Петровский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 684 (1983)
187. I.A.Lobanova, V.I.Zdanovich, P.V.Petrovskii, N.E.Kolobova. *J. Organomet. Chem.*, **292**, 395 (1985)
188. P.M.Treichel, J.W.Johnson. *Inorg. Chem.*, **16**, 749 (1977)
189. P.M.Treichel, K.P.Fivizzani, K.J.Haller. *Organometallics*, **1**, 931 (1982)
190. T.A.Aibright, P.Hoffmann, R.Hoffmann, C.P.Lillya, P.A.Dobosh. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3396 (1983)
191. M.E.Rerek, F.Basolo. *Organometallics*, **3**, 329 (1982)
192. M.G.Ezernitskaya, B.V.Lokshin, V.I.Zdanovich, I.A.Lobanova, N.E.Kolobova. *J. Organomet. Chem.*, **234**, 329 (1982)
193. M.G.Ezernitskaya, B.V.Lokshin, V.I.Zdanovich, I.A.Lobanova, N.E.Kolobova. *J. Organomet. Chem.*, **282**, 363 (1985)
194. R.Biagioni, I.M.Lorkovic, J.Skelton, J.B.Hartung. *Organometallics*, **9**, 547 (1990)
195. И.А.Лобанова, В.И.Зданович. *Успехи химии*, **57**, 1688 (1988)
196. О.И.Трифорова, Ю.А.Устынюк, Н.А.Устынюк, Ю.Ф.Опруненко, А.С.Бацанов, Ю.Т.Стручков. *Металлоорг. химия*, **2**, 581 (1989)
197. О.И.Трифорова, Р.А.Гилиуллин, Н.Б.Казеннова, Ю.А.Устынюк, Н.А.Устынюк, Д.Н.Крацов, В.А.Пивень. *Металлоорг. химия*, **1**, 1300 (1988)
198. О.И.Трифорова, Р.А.Галиуллин, Н.Б.Казеннова, Д.Н.Крацов, Ю.А.Устынюк, Н.А.Устынюк. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1908 (1987)
199. M.R.Churchill, S.A.Julis. *Inorg. Chem.*, **17**, 2951 (1978)
200. W.L.Bell, C.J.Curtis, C.W.Eigenbrot, C.G.Pierpont, J.L.Robbins, J.C.Smart. *Organometallics*, **6**, 266 (1987)
201. W.L.Bell, C.J.Curtis, A.Miedaner, C.W.Eigenbrot, R.C.Haltiwanger, C.G.Pierpont, J.C.Smart. *Organometallics*, **7**, 691 (1988)
202. T.J.Lynch, M.C.Helvenston, A.L.Rheingold, D.L.Staley. *Organometallics*, **8**, 1959 (1989)
203. M.C.Helvenston, T.J.Lynch. *J. Organomet. Chem.*, **359**, C50 (1989)
204. T.L.Tisch, T.J.Lynch, R.Dominguez. *J. Organomet. Chem.*, **377**, 265 (1989)
205. А.Н.Несмеянов, К.И.Грандберг, Т.В.Баукова, А.Н.Косина, Э.Г.Перевалова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2032 (1969)
206. M.D.Rauch, R.F.Kovar, C.S.Kraihanzel. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1259 (1969)
207. R.F.Kovar, M.D.Rausch. *J. Org. Chem.*, **38**, 1918 (1973)
208. А.Н.Несмеянов, В.А.Сазонова, Н.Н.Седова. *Докл. АН СССР*, **202**, 362 (1972)
209. А.Н.Несмеянов, В.А.Сазонова, Н.Н.Седова. *Докл. АН СССР*, **194**, 825 (1970)
210. А.с. 484222 СССР; *Бюл. изобрет.*, **34**, 58 (1975)
211. А.Н.Несмеянов, Н.Н.Седова, Ю.В.Волгин, В.А.Сазонова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2353 (1977)
212. W.A.Herrmann, D.Andreiewski, E.Herdtschek. *J. Organomet. Chem.*, **319**, 183 (1987)
213. M.D.Rausch, W.C.Spink, B.G.Conway, R.D.Rogers, J.L.Atwood. *J. Organomet. Chem.*, **383**, 227 (1990)
214. А.Н.Несмеянов, В.А.Сазонова, Н.Н.Седова, Л.С.Клименко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 735 (1972)
215. А.Н.Несмеянов, Н.Н.Седова, В.А.Сазонова, Л.С.Бородин. *Докл. АН СССР*, **207**, 617 (1972)
216. А.Н.Несмеянов, В.А.Сазонова, Н.Н.Седова, Л.С.Бородин, Ю.В.Волгин. *Докл. АН СССР*, **213**, 1099 (1973)
217. А.Н.Несмеянов, Н.Н.Седова, В.А.Сазонова, И.Ф.Лещева, И.С.Рогожин. *Докл. АН СССР*, **218**, 356 (1974)
218. A.N.Nesmeyanov, N.N.Sedova, Yu.T.Struchkov, V.G.Andrianov, E.N.Stakheeva, V.A.Sazonova. *J. Organomet. Chem.*, **153**, 115, (1978)
219. А.Н.Несмеянов, Н.Н.Седова, С.К.Моисеев, В.А.Сазонова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1171 (1980)
220. T.E.Bitterwolf. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **49**, 368 (1983)
221. R.B.King, M.N.Ackermann. *Inorg. Chem.*, **13**, 637 (1974)
222. M.R.Churchill, R.A.Lashewycz, F.J.Rotella. *Inorg. Chem.*, **16**, 265 (1977)
223. M.A.Huffman, D.A.Newman, M.Tilset, W.B.Tolman, P.C.Vollhardt. *Organometallics*, **5**, 1926 (1986)
224. N.I.Gogan, C.K.Chu. *J. Organomet. Chem.*, **132**, 103 (1977)
225. T.E.Bitterwolf. *J. Organomet. Chem.*, **312**, 197 (1986)
226. P.Härter, G.Boguth, E.Herdtschek, J.Riede. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1008 (1989)
227. P.Härter, J.Behm, K.J.Burkert. *J. Organomet. Chem.*, **438**, 297 (1992)
228. Э.Г.Перевалова, М.Д.Решетова, Г.М.Коханюк. *Журн. общ. химии*, **54**, 2711 (1984)
229. А.Н.Несмеянов, Н.Е.Колобова, З.П.Валуева, М.Я.Солодова, К.Н.Анисимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1138 (1977)
230. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Л.В.Леонтьева, С.А.Еремин. *Докл. АН СССР*, **243**, 1208 (1978)
231. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Л.И.Леонтьева, Е.В.Шумилина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1142 (1977)
232. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Л.И.Леонтьева, Е.В.Шумилина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2328 (1977)
233. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Л.И.Леонтьева, Е.В.Шумилина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 683 (1979)
234. Л.И.Леонтьева, Э.Г.Перевалова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2352 (1984)
235. Н.Е.Колобова, В.Н.Хандожко, В.Ф.Сизой, Ш.Гусейнов, О.С.Жванко, Ю.С.Некрасов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 619 (1979)
236. V.B.Rybakov, A.I.Tursina, L.A.Aslanov, S.A.Yeremin, H.Schrauber, L.Kutschabsky. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **487**, 217 (1982)
237. В.Б.Рыбаков, Л.А.Асланова, В.М.Ионов, С.А.Еремин. *Журн. структ. химии*, **24**, 74 (1983)
238. E.O.Fischer, V.N.Postnov, F.R.Kreissl. *J. Organomet. Chem.*, **127**, C19 (1977)
239. М.Н.Естехина, В.И.Лосилкина, Н.М.Лойм, Н.К.Баранецкая, В.Н.Сеткина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2371 (1986)
240. Э.Г.Перевалова, М.Д.Решетова, Е.А.Янковский. *Журн. общ. химии*, **55**, 2093 (1985)
241. M.Cais, M.Feldkimer. *Tetrahedron Lett.*, 440 (1961)
242. C.F.Lee, M.E.Thompson. *Inorg. Chem.*, **30**, 4 (1991)
243. T.J.Lynch, R.Dominguez, M.C.Helvenston. *Organometallics*, **7**, 2566 (1988)
244. А.Г.Гинзбург, В.Н.Сеткина, Д.Н.Курсанов, Ш.Г.Касумов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2398 (1976)
245. Н.М.Лойм, А.Г.Гинзбург, М.В.Галахов. *Металлоорг. химия*, **4**, 969 (1991)
246. А.С.Бацанов, Т.В.Тимофеева, М.Х.Джафаров, Ю.Т.Стручков, Н.М.Лойм, А.Г.Гинзбург, М.В.Галахов. *Металлоорг. химия*, **4**, 976 (1991)
247. A.W.Cordes, B.Durham, E.Askew. *Acta Crystallogr. Sect. C*, **45**, 1229 (1989)
248. A.W.Cordes, B.Durham, E.Askew. *Acta Crystallogr. Sect. C*, **45**, 1231 (1989)
249. C.Lo Sterzo, M.M.Miller, J.K.Stille. *Organometallics*, **8**, 2331 (1989)
250. C.Lo Sterzo, J.K.Stille. *Organometallics*, **9**, 687 (1990)
251. C.Lo Sterzo, G.Bocelli. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1881 (1991)
252. C.Lo Sterzo. *Organometallics*, **9**, 3185 (1990)
253. T.E.Bitterwolf, K.A.Lott, A.J.Rest, J.Mascetti. *J. Organomet. Chem.*, **419**, 113 (1991)
254. P.E.Bloyce, R.H.Hooker, A.J.Rest, T.E.Bitterwolf, N.J.Fitzpatrick, J.E.Shade. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 833 (1990)
255. Н.И.Пышнограева, Н.М.Лойм, В.И.Соколов. *Докл. АН СССР*, **318**, 345 (1991)
256. А.Н.Несмеянов, В.А.Сазонова, Н.Н.Седова. *Докл. АН СССР*, **198**, 590 (1971)
257. В.Н.Постнов, Н.Н.Мелешонкова, Е.И.Климова. *Металлоорг. химия*, **3**, 710 (1990)
258. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Т.В.Баукова, К.И.Грандберг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 866 (1974)
259. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, О.Б.Афанасова, М.В.Толстая, К.И.Грандберг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1118 (1978)
260. Г.З.Сулейманов, Р.М.Агаева, С.Г.Мамедова, Т.Х.Курбанов. *Азерб. хим. журн.*, 62 (1983)

261. Г.З.Сулейманова, А.Я.Усятинский, Е.А.Зульфугарлы, Л.Г.Кузьмина, Е.И.Казимирчук, В.Н.Хандожко, П.В.Петровский, В.И.Брегадзе, Ш.М.Махмудов, И.П.Белецкая. *Металлоорг. химия*, **5**, 973 (1992)
262. А.Н.Несмеянов, Н.Е.Колобова, Ю.В.Макаров, К.Н.Анисимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1992 (1969)
263. G.Z.Suleimanov, P.V.Petrovskii, Yu.S.Bogachev, I.L.Zhuravleva, E.I.Fedin, I.P.Beletskaya. *J. Organomet. Chem.*, **262**, C35 (1984)
264. Г.З.Сулейманов, Ю.С.Богачев, Л.Т.Абдуллаева, И.Л.Журавлева, Х.С.Халилов, Л.Ф.Рыбакова, Н.Н.Шапетько, И.П.Белецкая. *Докл. АН СССР*, **276**, 378 (1984)
265. G.Suleimanov, Yu.S.Bogachev, L.T.Abdullaeva, I.L.Zhuravleva, K.S.Khalilov, L.F.Rybakova, I.P.Beletskaya. *Polyhedron*, **4**, 29 (1985)
266. Г.З.Сулейманов, Т.А.Адамский, Ю.С.Богачев, Л.И.Журавлева, З.М.Умудова, Р.Ю.Мехдиев, П.В.Петровский, И.П.Белецкая. *Журн. общ. химии*, **56**, 1205 (1986)
267. А.Я.Усятинский, Т.Г.Гашинова, В.И.Брегадзе. *Металлоорг. химия*, **5**, 971 (1992)
268. А.Н.Несмеянов, К.Н.Анисимов, Н.Е.Колобова, Ю.В.Макаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2815 (1973)
269. А.с. 370210 СССР; *Бюл. изобрет.*, **11**, 75 (1973)
270. И.М.Гвердцители, Л.П.Асатиани, С.Х.Киладзе. *Журн. общ. химии*, **45**, 1648 (1975)
271. Л.П.Асатиани, Д.С.Зурабишвили, И.М.Гвердцители. *Журн. общ. химии*, **48**, 2386 (1978)
272. Л.П.Асатиани, А.А.Эль-Агами, И.М.Гвердцители. *Докл. АН ГССР*, **90**, 61 (1978)
273. Л.П.Асатиани, А.А.Эль-Агами, И.М.Гвердцители. *Докл. АН ГССР*, **90**, 589 (1978)
274. Л.П.Асатиани, С.Х.Киладзе. *Сообщ. АН ГССР*, **99**, 97 (1980)
275. Л.П.Асатиани, А.А.Эль-Агами. *Журн. общ. химии*, **50**, 1584 (1980)
276. Г.В.Гридунова, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, Л.П.Асатиани. *Журн. структ. химии*, **24**, 693 (1983)
277. Г.В.Гридунова, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, Л.П.Асатиани. *Журн. структ. химии*, **28**, 111 (1987)
278. M.E.Wright, V.W.Day. *J. Organomet. Chem.*, **329**, 43 (1987)
279. E.Colomer, R.J.P.Coriu, R.Pleixats. *J. Organomet. Chem.*, **381**, C1 (1990)
280. А.Н.Несмеянов, Т.П.Толстая, А.А.Корольков, А.П.Яркевич. *Докл. АН СССР*, **221**, 1337 (1975)
281. А.Н.Несмеянов, Т.П.Толстая, В.В.Корольков. *Докл. АН СССР*, **241**, 1103 (1978)
282. Н.Г.Бокий, Ю.Т.Стручков. *Коорд. химия*, **4**, 134 (1978)
283. Л.Н.Захаров, В.Г.Андрианов, Ю.Т.Стручков, Ю.Т.Шарутин, О.Н.Суворова. *Координац. химия*, **6**, 1104 (1980)
284. А.Н.Несмеянов, К.Н.Анисимов, З.П.Валуева. *Докл. АН СССР*, **216**, 106 (1974)
285. G.J.Reilly, W.E.McEwen. *Tetrahedron Lett.*, 1231 (1968)
286. F.Mathey, J.P.Lampin. *J. Organomet. Chem.*, **128**, 297 (1977)
287. Г.Д.Коломникова, С.А.Голощапова, Ю.Г.Гололобов. *Металлоорг. химия*, **1**, 921 (1988)
288. Г.Д.Коломникова, С.А.Кузнецова, П.В.Петровский, Ю.Г.Гололобов. *Металлоорг. химия*, **3**, 1303 (1990)
289. M.Herberhold, M.Biersack. *J. Organomet. Chem.*, **381**, 379 (1990)
290. Л.Н.Захаров, Ю.Т.Стручков, В.В.Шарутин, О.Н.Суворова. *Координац. химия*, **6**, 805 (1980)
291. Г.А.Разуваев, Г.А.Домрачев, В.В.Шарутин, О.Н.Суворова. *Докл. АН СССР*, **237**, 852 (1977)
292. В.В.Шарутин, А.Е.Ермошкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 187 (1987)
293. M.Cais, N.Tirosh. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90**, 27 (1981)
294. А.Н.Несмеянов, Н.Е.Колобова, В.И.Зданович, А.Ж.Жакаева. *J. Organomet. Chem.*, **107**, 319 (1976)
295. В.Г.Андрианов, Ю.Т.Стручков, В.И.Зданович, Н.Е.Колобова. *Координац. химия*, **7**, 1699 (1981)
296. R.J.Daroda, G.Wilkinson, M.V.Hursthouse, M.Tornton-Pett. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2315 (1980)
297. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Л.И.Леонтьева, С.А.Еремин, О.В.Григорьева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2645 (1974)
298. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Л.И.Хомик, Л.И.Леонтьева. *Докл. АН СССР*, **209**, 869 (1973)
299. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Л.И.Леонтьева, Л.И.Хомик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 938 (1974)
300. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Л.И.Леонтьева, Е.В.Шумилина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1156 (1977)
301. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Л.И.Леонтьева, Е.В.Шумилина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2813 (1977)
302. A.S.Batsanov, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **266**, 295 (1984)
303. Е.В.Шумилина. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **18**, 476 (1977)
304. Э.Г.Перевалова, Л.И.Леонтьева, Е.В.Шумилина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1438 (1978)
305. T.Yu.Orlova, V.N.Setkina, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **267**, 309 (1984)
306. Т.Ю.Орлова, В.Н.Сеткина, П.В.Петровский, А.И.Яновский, А.С.Бацанов, Ю.Т.Стручков. *Металлоорг. химия*, **1**, 1327 (1988)
307. Т.Ю.Орлова, В.Н.Сеткина, А.С.Бацанов, М.Х.Джафаров, Ю.Т.Стручков, П.В.Петровский. *Металлоорг. химия*, **5**, 1102 (1992)
308. Т.Ю.Орлова, В.Н.Сеткина, П.В.Петровский, Д.В.Загоревский. *Металлоорг. химия*, **5**, 1098 (1992)
309. Т.Ю.Орлова, В.Н.Сеткина, А.С.Бацанов, Ю.Т.Стручков, П.В.Петровский. *Металлоорг. химия*, **4**, 559 (1991)
310. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Л.И.Леонтьева, Е.В.Шумилина. *Докл. АН СССР*, **238**, 588 (1978)
311. А.Н.Несмеянов, Л.И.Леонтьева, Л.И.Хомик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1656 (1976)
312. Г.З.Сулейманов, Т.Х.Курбанов, О.А.Реутов, М.М.Мамедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 967 (1977)
313. В.И.Соколов, Г.З.Сулейманов, В.В.Башилов, Т.Х.Курбанов, И.А.Амирасланов, О.А.Реутов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1894 (1977)
314. О.А.Реутов, Г.З.Сулейманов, И.А.Амирасланов, В.В.Башилов, В.И.Соколов. *Журн. орг. химии*, **4**, 1802 (1978)
315. Г.З.Сулейманов, В.В.Башилов, В.И.Соколов, О.А.Реутов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1670 (1978)
316. Б.В.Локшин, А.Г.Гинзбург, Е.Б.Назарова. *Успехи химии*, **54**, 224 (1980)
317. H.Werner. *Pure Appl. Chem.*, **54**, 177 (1982)
318. H.Werner. *Angew. Chem.*, **95**, 932 (1983)
319. B.V.Lokshin, A.G.Ginzburg, V.N.Setkina, D.N.Kursanov, I.B.Nemirovskaya. *J. Organomet. Chem.*, **37**, 347 (1972)
320. B.V.Lokshin, M.G.Ezernitskaya. *J. Organomet. Chem.*, **256**, 89 (1983)
321. A.G.Ginzburg, P.O.Okulevich, V.N.Setkina, G.A.Panosyan, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **81**, 201 (1974)
322. T.C.Flood, E.Rosenberg, A.Sarhangi. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 190 (1981)
323. A.G.Ginzburg, L.A.Fedorov, P.V.Petrovskii, E.I.Fedin, V.N.Setkina, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **73**, 77 (1974)
324. А.Г.Гинзбург, П.В.Петровский, В.Н.Сеткина, Д.Н.Курсанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 185 (1985)
325. А.Г.Гинзбург, П.В.Петровский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1389 (1987)
326. A.E.Stevens, J.L.Beauchamp. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 190 (1981)
327. Б.В.Локшин, С.Г.Казарян, А.Г.Гинзбург. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2605 (1986)
328. Б.В.Локшин, С.Г.Казарян, А.Г.Гинзбург. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 333 (1988)
329. Б.В.Локшин, С.Г.Казарян, А.Г.Гинзбург. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 561 (1988)
330. B.V.Lokshin, S.G.Kazaryan, A.G.Ginzburg. *J. Mol. Struct.*, **174**, 29 (1988)
331. E.S.Shubina, A.N.Krylov, T.V.Timofeeva, Yu.T.Struchkov, A.G.Ginzburg, N.M.Loim, L.M.Epstein. *J. Organomet. Chem.*, **434**, 329 (1992)
332. B.V.Lokshin, E.B.Rusach, Z.P.Valueva, A.G.Ginzburg, N.E.Kolobova. *J. Organomet. Chem.*, **102**, 535 (1975)
333. А.Г.Гинзбург, В.Н.Сеткина, Д.Н.Курсанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 447 (1985)
334. Е.Н.Гурьянова, А.Г.Гинзбург, Е.С.Исаева, В.Н.Сеткина, Д.Н.Курсанов. *Докл. АН СССР*, **262**, 1389 (1982)
335. Е.Н.Гурьянова, А.Г.Гинзбург, Е.С.Исаева. *Координац. химия*, **12**, 23 (1987)

336. В.В.Корольков, Л.М.Эпштейн, Е.В.Шумилина, Т.П.Толстая. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **18**, 98 (1977)
337. N.I.Pyshnograeva, A.S.Batsanov, Yu.T.Struchkov, A.G.Ginzburg, V.N.Setkina. *J. Organomet. Chem.*, **297**, 69 (1985)
338. N.M.Loim, L.A.Malutschenko, Z.N.Parnes, P.V.Petrovskii, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **108**, 363 (1976)
339. A.G.Ginzburg, V.N.Setkina, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **77**, C27 (1974)
340. N.M.Loim, P.V.Petrovskii, V.I.Robas, Z.N.Parnes, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **117**, 265 (1976)
341. A.G.Ginzburg, V.N.Setkina, P.V.Petrovskii, Sh.G.Kasumov, G.A.Panosyan, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **121**, 381 (1976)
342. А.Г.Гинзбург, В.Н.Сеткина, Ш.Г.Касумов, Г.А.Паносян, П.В.Петровский, Д.Н.Курсанов. *Докл. АН СССР*, **228**, 1368 (1976)
343. Д.Н.Курсанов, А.Г.Гинзбург, В.Н.Сеткина, Ш.Г.Касумов. *Докл. АН СССР*, **240**, 1368 (1978)
344. А.Г.Гинзбург, Ш.Г.Касумов, В.Н.Сеткина, Д.Н.Курсанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 884 (1981)
345. А.Г.Гинзбург, Ш.Г.Касумов, В.Н.Сеткина, Д.Н.Курсанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 431 (1982)
346. Д.Н.Курсанов, З.Н.Парнес, К.Н.Анисимов, Н.М.Лойм, И.Б.Злотина, З.П.Валуева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 713 (1972)
347. А.А.Арутюнянц, А.А.Бумбер, А.Г.Гинзбург, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. общ. химии*, **56**, 2728 (1986)
348. С.П.Губин, А.А.Коридзе, Н.А.Огородникова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1170 (1981)
349. N.J.Gogan, C.K.Chu, G.W.Gray. *J. Organomet. Chem.*, **51**, 323 (1973)
350. G.N.Knox, P.L.Pauson, D.Willison. *J. Organomet. Chem.*, **450**, 177 (1993)
351. T.E.Bitterwolf, T.L.Hubler, A.L.Rheingold. *J. Organomet. Chem.*, **431**, 199 (1992)
352. S.E.Jones, M.D.Raush, T.E.Bitterwolf. *J. Organomet. Chem.*, **450**, 27 (1993)
353. S.Pitter, G.Huttner, O.Walter, L.Zsolnai. *J. Organomet. Chem.*, **454**, 183 (1993)
354. M.Herberhold, M.Biersack. *J. Organomet. Chem.*, **443**, 1 (1993)
355. А.Я.Усятинский, Г.З.Сулейманов, Е.А.Зульфугарлы, Ш.М.Махмудов, В.И.Брегадзе, И.П.Белецкая. *Изв. РАН. Сер. хим.*, **3**, 586 (1993)
356. K.Sünkel, V.Birk. *J. Organomet. Chem.*, **458**, 181 (1993)

CHEMISTRY OF CYMANTREN

A.G.Ginzburg

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelements Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax: +7(095)135-5085*

Advances in the field of synthesis and research of the cyclopentadienyltricarbonylmanganese (cymantren) derivatives are reviewed.

Bibliography — 356 references.

Received 4th June 1993