

Химия цимантрена

А.Г.Гинзбург

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (499)135 – 5085

Рассмотрены новые данные в области синтеза и исследования свойств производных циклопентадиенилтрикарбонилмарганца (цимантрена).

Библиография — 154 ссылки.

Оглавление

I. Введение	211
II. Синтез и свойства новых производных цимантрена	212
III. Бидимантренил и его производные	217
IV. Комплексы «лестничного» типа	219
V. Фосфацимантрены	220

I. Введение

Циклопентадиенилтрикарбонилмарганец (ЦТМ, цимантрен, CpMn) обладает рядом свойств, которые делают его уникальным объектом среди металлоорганических комплексов. Это, в первую очередь, очень высокие устойчивость к окислению и термическая стабильность, а также весьма разнообразная реакционная способность. Как и для ферроцена, для ЦТМ известен ряд реакций замещения атомов водорода Cp -лиганда ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). С использованием этих реакций и общих методов синтетической органической химии получено множество производных ЦТМ с самыми различными заместителями в цикле. Кроме реакций замещения в Cp -кольце известны превращения, которые приводят к изменению лигандного окружения атома металла. Среди них наиболее подробно изучены реакции замещения молекул CO на другие лиганды. Образующийся при отрыве одной группы CO координационно ненасыщенный 16-электронный фрагмент $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ легко присоединяет разнообразные двух-электронные лиганды с различными донорными атомами (H_2 , изонитрилы, карбены, тиокарбонильную и винилиденую группу, амины, нитрилы, NO , N_2 , гидразины, имины, фосфины, фосфиты, их аналоги с мышьяком и сурьмой и др.). Для ЦТМ и его производных хорошо известны реакции окислительного присоединения замещенных силанов (R_3SiH) с образованием комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})(\text{SiR}_3)$. Моно- и дифосфиновые производные ЦТМ, в которых основность атома металла заметно повышена, при действии

кислот протонируются с образованием связи Mn-H , а также присоединяют апротонные кислоты и галогены к атому марганца с образованием катионных или нейтральных производных семикоординационного марганца, химия которых почти не изучена.

Сочетанием реакций обоих типов (замещения в Cp -кольце и замещения групп CO или других реакций с изменением лигандного окружения атома Mn) синтезировано множество производных ЦТМ самого разного строения. По числу полученных производных ЦТМ занимает среди металлоорганических комплексов второе место после ферроцена. В развитии химии ЦТМ можно выделить два этапа. На первом из них (начиная с открытия ЦТМ и до середины 80-х гг. XX в.) преобладали синтез различных производных с заместителями в кольце, исследование их реакционной способности, а также стереохимии и хироптических свойств традиционными методами органической химии. Второй этап характеризуется получением комплексов нового типа, включая анионные комплексы ЦТМ, комплексы с молекулярным водородом, со свободнорадикальными лигандами, комплексы «иниденового» типа (inidene complexes) и др. В последнее время интенсивно развивается химия карбеновых, карбиновых, винилиденных, кумулиденильных комплексов, комплексов с бориленами и более сложными лигандами; синтезируются фотохромные материалы на основе ЦТМ и изучаются возможности применения трикарбонильных комплексов марганца в органическом синтезе. Количество новой информации о производных ЦТМ заметно сократилось: по ориентировочной оценке, до 10–15 работ в год (в период 1980–1990 гг. в год публиковалось 30–35 статей). В это число входят помимо синтетических работ исследования по кинетике замещения лигандов, расчетные работы и др.

Обсудить всю информацию о химии производных ЦТМ в рамках одного обзора невозможно, поэтому ниже рассмотрены лишь основные результаты, касающиеся синтеза и исследования свойств новых производных цимантрена и

А.Г.Гинзбург. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИНЭОС РАН. Телефон: (499)135 – 9336, e-mail: allan@ineos.ac.ru
Область научных интересов: химия цимантрена и фосфацимантрена, химия фосфаметаллоенов, химия фуллерена.

Дата поступления 22 октября 2008 г.

полученные за последние 10–12 лет. В некоторых случаях даны ссылки и на более ранние работы.

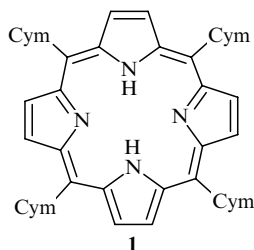
Ранее по химии ЦТМ опубликованы обзор ¹ (со ссылками по 1971 г.), монография ² (со ссылками по 1990 г.) и обзор ³ (со ссылками по 1993 г.), которые сильно устарели. Сведения о химии ЦТМ и его производных приведены также в двух выпусках ^{4,5} многотомного издания «*Comprehensive Organometallic Chemistry*» (освещена литература по 1994 и 2005 гг. соответственно). Данные рентгеноструктурного анализа для карбонильных комплексов марганца рассмотрены в обзоре ⁶.

II. Синтез и свойства новых производных цимантрена

В этом разделе представлены данные о синтезе новых производных ЦТМ и о синтезе известных ранее соединений улучшенными либо модифицированными методами. Подробно изучены и оптимизированы условия для реакций легкодоступных литиевых производных цимантрена и его рениевого аналога $\text{CrRe}(\text{CO})_3$ — цимантрениллития (CymLi) и $(\text{CO})_3\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})$ соответственно — с различными органическими соединениями, в том числе бензоилхлоридом, хлорангидридами терефталевой и фталевой кислот, хлорангидридом и диэтиловым эфиром fumarовой кислоты, малеиновым ангидридом и др. Показано, что при избытке литиевого производного в этих реакциях получаются спирты или лактоны различного строения, большинство из которых описано ранее. При взаимодействии этих литиевых реагентов с метилхлорформиатом (ТГФ, -78°C) образуется третичный спирт $(\text{Cym})_3\text{COH}$ или его рениевый аналог. Реакции с параформальдегидом приводят после гидролиза к первичным спиртам $(\text{CO})_3\text{M}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$), которые при избытке литиевого производного металлируются в *орто*-положение к заместителю CH_2OH с образованием диолов $(\text{CO})_3\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OH})_2\}$.⁷ В этой же работе изучено взаимодействие CymLi с галогенидами неметаллов (Ph_2SiCl_2 , PhPCl_2 , SiCl_4 и SOCl_2), в результате которого получены соединения $(\text{Cym})_2\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{SiPh}_2$, PPh , S или SO соответственно). Всего синтезировано и охарактеризовано более 30 производных ЦТМ.

Описан ⁸ синтез *m*-карборанильных производных ЦТМ и ферроцена. Разработан новый удобный метод получения хлор- и бромцимантренов в одну стадию с высокими выходами по реакциям CymLi с CCl_4 и с 1,2-дибромтетрафторэтаном соответственно.⁹

Реакциями цимантренкарбальдегида $(\text{Cym})\text{CHO}$ с пирролом получены тетрацимантренилпорфирин (**1**) и трицимантренилкоррол.¹⁰

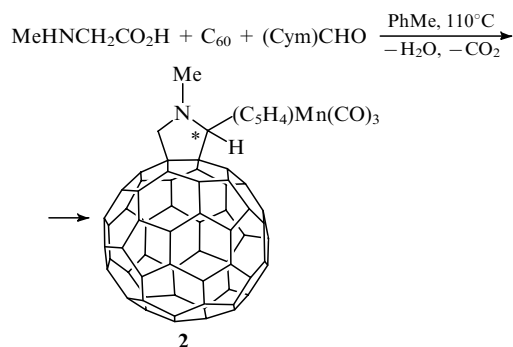


$\text{Cym} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$.

Конденсацией пиррола с оптически активным планарно-хиральным (+)-(1*S*)-2-метилцимантренкарбальде-

гидом синтезирован первый оптически активный металлоорганический порфирин — мезо-тетракис[(1*S*)-2-метилцимантренил]порфирин, охарактеризованный спектром КД.¹¹ Этот комплекс — аналог замещенного порфирина **1**, но содержит четыре фрагмента $(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$ с планарной хиральностью. Взаимодействием эквимольной смеси альдегида $(\text{Cym})\text{CHO}$ и бензальдегида с пирролом в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в качестве катализатора получена смесь шести замещенных порфиринов, из которой удалось выделить в чистом виде тетрафенилпорфирин и комплекс **1**. Смесь остальных веществ, по данным спектров ЯМР ^1H , содержит фенилтрицимантренил-, дифенилдицимантренил- (два изомера) и трифенилцимантренилпорфирины.¹²

Цимантрен- и ферроценкарбальдегиды способны вступать в характерные для альдегидов реакции не только в растворах, но и в твердой фазе. Оба альдегида взаимодействуют с вторичными β -гидроксиаминами (например, эфедрином и псевдоэфедрином) в твердой фазе при комнатной температуре с регио- и стереоселективным образованием соответствующих оксазолидинов.^{13,14} Предложен ¹⁵ новый препаративный метод синтеза оснований Шиффа твердофазной реакцией органических и металлоорганических альдегидов с аминами. При твердофазном взаимодействии этих альдегидов с 1,8-нафтилендиамином образуются металлоорганические производные 2,3-дигидропериимидина.¹⁶ Цимантренкарбальдегид в условиях реакции Прато (см.¹⁷) взаимодействует с *N*-метилглицином (саркозином) и фуллереном C_{60} с образованием цимантренильного производного *N*-метил[60]фуллерено[c]пирролидина **2**.¹⁸



Взаимодействием 3-(*O*-*tert*-бутилдиметилсилил)-1,2-*O*-изопропилиден-5-*O*-(*n*-толилсульфонил)- α -D-ксилофуранозы с циклопентадиенилнатрием в ДМФА получен соответствующий замещенный циклопентадиен $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}$ с углеводной фрагменткой *R* в качестве заместителя. При последующей обработке этилатом таллия в гексане выделена таллиевая соль $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Li}$, реакция которой с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ в ТГФ приводит к цимантренилу с углеводным заместителем *R* в Cr -кольце $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$.¹⁹

Разработан метод синтеза циклопентадиенов с перфторарильными заместителями. Перфторбензол реагирует с $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ или $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ и NaNH , причем в зависимости от соотношения реагентов, растворителя и температуры после гидролиза можно получить (пентафторфенил)циклопентадиены, содержащие в кольце от 1 до 4 заместителей C_6F_5 .^{20–22} В отсутствие NaNH получается только монозамещенный (перфторфенил)циклопентадиен (табл. 1). При действии NaNH в ТГФ на указанные циклопентадиены легко получаются соответствующие анионы, которые реагируют

Таблица 1. Получение пентафторфенилзамещенных циклопентадиенов.^{20–22}

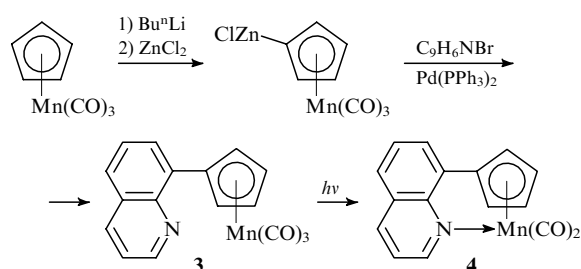
Циклопентадиен ^a	Соотношение C ₅ H ₅ Na : C ₆ F ₅ : NaH	Условия реакции
RC ₅ H ₅	1 : 1 (см. ^b)	ТГФ, 25°C, 15 ч
1,3-R ₂ C ₅ H ₄	1 : 2.5 : 3	ТГФ, 65°C, 3 сут
1,2,3-R ₃ C ₅ H ₃	1 : 4.8 : 5.2	Диглим, 110°C, 15 ч
1,2,4-R ₃ C ₅ H ₃	1 : 4.8 : 5.2	Диглим, 110°C, 15 ч
R ₄ C ₅ H ₂	1 : 6 : 6	Диглим, кипячение, 2 сут

^a R = C₆F₅; ^b в отсутствие NaH.

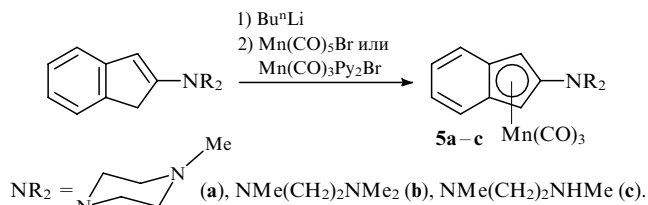
с Mn(CO)₅Br или Mn(CO)₃Py₂Br с образованием перфторфенилзамещенных цимантренов (η⁵-RC₅H₄)Mn(CO)₃, (η⁵-1,3-R₂C₅H₄)Mn(CO)₃, (η⁵-1,2,3-R₃C₅H₂)Mn(CO)₃, (η⁵-1,2,4-R₃C₅H₂)Mn(CO)₃ и (η⁵-1,2,3,4-R₄C₅H)Mn(CO)₃ (последние два соединения изучены методом PCA).^{21,22}

Аналогично в реакции перфтортолуола CF₃C₆F₅ с C₅H₅Na в присутствии избытка NaH в ТГФ или в диглиме в зависимости от соотношения реагентов и от условий (температуры, продолжительности реакции) после кислотного гидролиза получается смесь продуктов, из которой хроматографически выделены моно-, бис-, трис- и тетраakis(перфтор-4-толил)циклопентадиены. В результате реакций с NaH монопроизводного RC₅H₅ (R = CF₃C₆F₄) в ТГФ и тризамещенного 1,2,4-R₃C₅H₂ в диметоксиэтаноле и последующего взаимодействия с Mn(CO)₅Br получены комплексы (η⁵-RC₅H₄)Mn(CO)₃ и (η⁵-1,2,4-R₃C₅H₂)Mn(CO)₃, охарактеризованные методом PCA.²³

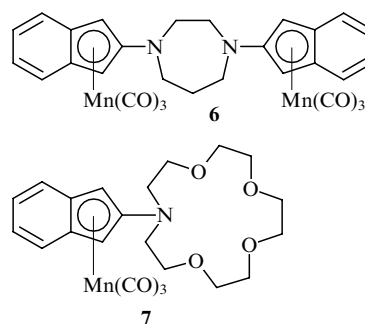
При добавлении 1 экв. ZnCl₂ в ТГФ к CymLi (–78°C) и дальнейшем выдерживании в течение 1 ч происходит обмен атома лития на ZnCl и образуется соединение (η⁵-C₅H₄ZnCl)Mn(CO)₃. В реакции кросс-сочетания полученного производного цинка с 8-бромхинолином (в присутствии Pd(PPh₃)₂) получен комплекс 3 с хинолильным заместителем, изученный методом PCA. При облучении УФ-светом комплекса 3 в смеси гексан–толуол отщепляется одна группа CO и в результате координации атомом Mn атома азота хинолинового фрагмента формируется хелатный комплекс 4. Последний был исследован методом PCA.²⁴



Ряд работ посвящен инденильным и флуоренильным аналогам цимантрена. Реакциями индан-2-она с вторичными аминами при кипячении в метаноле получены соответствующие 2-аминоиндены, которые в результате депротонирования под действием BuⁿLi (ТГФ, –50°C) и последующего взаимодействия с Mn(CO)₃Py₂Br дают 2-аминозамещенные инденильные производные 5a–c, 6. Комплексы 5a,b охарактеризованы методом PCA.²⁵



Аналогично по реакции индан-2-она с аза-15-краун-5-эфиром получен 2-аминоинден, в котором атом азота в положении 2 инденильного фрагмента входит в кольцо аза-краун-эфира. Обработкой этого продукта BuⁿLi с последующим взаимодействием с Mn(CO)₃Py₂Br синтезировано 2-аминоинденильное производное цимантрена 7, структура которого подтверждена методом PCA.²⁶



Реакция 1,3-бис(дифенилфосфино)индена с серой приводит к дисульфидному производному 1,3-(Ph₂P=S)₂C₉H₆, из которого металлизированием с помощью BuⁿLi и дальнейшей реакцией циклопентадиенил-аниона с Mn(CO)₅Br получен инденильный комплекс {η⁵-C₉H₅(Ph₂P=S)₂-1,3}Mn(CO)₃ (C₉H₇ — инденил), изученный методом PCA.²⁷

Работы группы Страдиотто посвящены синтезу и изучению свойств ряда комплексов (η⁵-indenyl)Mn(CO)₃ — производных 2-диметиламиноиндена, бифункционального N,P-лиганда 1-диизопропилфосфино-2-диметиламиноиндена или его (P=S)-производного.^{28–30}

Предложен³¹ новый метод синтеза гетеробиметаллических комплексов взаимодействием (CO)₃Cr(η⁶-PhC₅H₄) или его натриевой соли с соответствующими производными металлов. Так, реакцией указанной соли с 0.5 экв. [Mn(CO)₄Br]₂ получен комплекс (CO)₃Cr(η⁶-PhC₅H₄)Mn(CO)₃, в котором атом Cr координирует бензольное кольцо, а атом Mn — циклопентадиенильный фрагмент. Аналогично взаимодействие соли [(CO)₃Cr(η⁶-PhC₉H₆)]Na с [Mn(CO)₄Br]₂ приводит к инденильному комплексу (CO)₃Cr(η⁶, η⁵-PhC₉H₆)Mn(CO)₃.³¹ Метод синтеза биметаллических комплексов хрома–марганца исходя из замещенного 2-циклопентадиенил-инденильного комплекса (CO)₃Mn(η⁵-2-C₇H₇C₉H₆) (8, C₇H₇ — циклогептатриенил) разработан авторами исследования.³² При действии Ph₃C⁺BF₄[–] на комплекс 8 в результате отрыва гидрид-иона от циклогептатриенового фрагмента образуется катионный инденильный комплекс [(CO)₃Mn.(η⁵-2-C₇H₆C₉H₆)]⁺BF₄[–], где положительно заряженный заместитель C₇H₆ — катион тропилия. В реакции комплекса 8 с (MeCN)₃Cr(CO)₃ в результате координации атомом Cr циклогептатриенильного фрагмента получается смесь двух изомеров (различающихся положением, которым семичленный цикл присоединен к инденильному фрагменту) нейтрального комплекса (CO)₃Mn(η⁵-C₉H₆-2-C₇H₇-η⁶)Cr(CO)₃. При действии Ph₃C⁺BF₄[–] на последнее

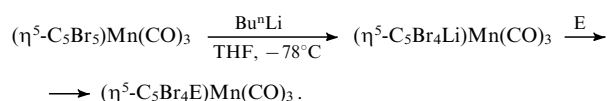
соединение в результате отрыва гидрид-иона также образуется катионный комплекс с тропиловым фрагментом.³²

Получены 9-R-замещенные производные флуоренилтрикарбонилмарганца $(\eta^5\text{-}9\text{-RC}_{13}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}^t$), изучены их гаптотропные перегруппировки, электрохимические свойства и механизм редокс-индуцированного изменения типа связывания.^{33–35} Исследована зависимость типа продуктов реакции флуорениллития с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ от температуры. При взаимодействии реагентов в ТГФ при 20°C получен известный ранее комплекс $(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**9**), C_{13}H_9 — флуоренил, а также флуорен, 9,9'-бифлуоренил и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. При проведении этой реакции при –78°C выделен новый комплекс $(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mn}(\text{CO})_5$ (**10**), охарактеризованный методом PCA, в котором группа $\text{Mn}(\text{CO})_5$ связана σ -связью с атомом C(9) флуоренильного фрагмента. Комплекс **10** умеренно устойчив при –23°C, а при кипячении в ТГФ (30 мин) он быстро теряет две группы CO и в результате $\sigma \rightarrow \pi$ -перегруппировки превращается в термодинамически устойчивый η^5 -комплекс **9**.³⁶ При действии оснований на катион $(\eta^6\text{-crr})\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ происходят депротонирование и гаптотропная перегруппировка, превращающие его в нейтральный комплекс $(\eta^5\text{-crr})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (crrH — тетрациклический лиганд 4*H*-циклопента[def]фенантрен).³⁷

С целью поиска новых каталитических систем разработаны методы синтеза полифторалкильных производных ЦТМ, содержащих в Cr-кольце один или несколько заместителей $(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ ($n = 5, 7, 9$). Показано, что можно использовать два различных подхода. Согласно первому, депротонированием циклопентадиена $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}$ действием Bu^nLi получают замещенный циклопентадиенил-анион, который вводят в реакцию с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, приводящую к комплексу $(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})$ ($\text{R} = (\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$).³⁸

Другой подход заключается в реакции кросс-сочетания при кипячении в ТГФ моно- или полибромцимантрена с иодпроизводным цинка IZnR ($\text{R} = (\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$) в присутствии катализатора L_2PdCl_2 ($\text{L} = \text{PPh}_3$ или $\text{L}_2 = 1,1$ -бис(дифенилфосфино)ферроцен). Таким способом из бромцимантрена с высоким выходом получен монозамещенный комплекс CymR . При взаимодействии $(\eta^5\text{-C}_5\text{Br}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ с указанным выше реагентом в результате реакций с участием от 2 до 5 атомов брома получена смесь соединений $(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_{5-n}\text{R}_n)$, содержащих в Cr-кольце от 2 до 5 заместителей R.³⁹ После облучения смеси УФ-светом (20 мин) хроматографически можно выделить соответствующие замещенные циклопентадиены.

Большой цикл работ по синтезу и исследованию свойств соединений, образующихся при замещении одного или нескольких атомов Cl или Br в пентахлор- (ПХЦ) или пентабромцимантренах (ПБЦ) на различные атомы или группы, выполнил Зункель с сотр. Реакции идут в две стадии: 1) металлизирование $(\eta^5\text{-C}_5\text{Br}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ бутиллитием с замещением атома Br на Li; 2) взаимодействие литиевых производных с электрофилами (E).



Повторное или многократное применение этой последовательности реакций позволяет получить три-, тетра- и пентазамещенные цимантрены. При действии на ПБЦ 1 или 2 экв. Bu^nLi и далее 1 или 2 экв. SiMe_3Cl либо SiMe_3OTf синтезированы $(\eta^5\text{-C}_5\text{Br}_4\text{SiMe}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$ и $\{\eta^5\text{-}1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{-C}_5\text{Br}_3\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ (последний комплекс изучен методом PCA).

Дизамещенный комплекс при повторной последовательной обработке Bu^nLi и SiMe_3Cl дает тризамещенное производное $\{\eta^5\text{-C}_5\text{Br}_2(\text{SiMe}_3)_3\}\text{Mn}(\text{CO})_3$, которое реагирует с 1 или 2 экв. Bu^nLi и 1 или 2 экв. SiMe_2HCl с образованием тетра- и пентазамещенных комплексов $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}(\text{SiMe}_3)_3(\text{SiMe}_2\text{H})\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ и $\{\eta^5\text{-C}_5(\text{SiMe}_3)_3(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}\text{Mn}(\text{CO})_3$.⁴⁰

При металлизировании с помощью Bu^nLi комплексов с алкил- или арилтиогруппами $(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{SR})\text{Mn}(\text{CO})_3$ и $\{\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_3(\text{SR})_2\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) и действием дисульфидов MeSSMe или PhSSPh получены тритиокомплексы $\{\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_2(\text{SR})_3\}\text{Mn}(\text{CO})_3$, где $(\text{SR})_3 = (\text{SMe})_2\text{SPh}$, $(\text{SMe})(\text{SPh})_2$. Из бромтетрахлорцимантрена $(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{Br})\text{Mn}(\text{CO})_3$ и диселенидов RSeSeR по указанной выше схеме синтезированы также селеноэфиры с общей формулой $\{\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_{5-n}(\text{SeR})_n\}\text{Mn}(\text{CO})_3$, где $\text{R} = \text{Me}$ ($n = 1-3$), Ph ($n = 2$).⁴¹

Подробно изучено влияние соотношения реагентов, температуры, растворителя и продолжительности реакции на состав продуктов металлизирования ПБЦ действием Bu^nLi с последующим гидролизом. Показано, что при значительном избытке Bu^nLi и большой продолжительности реакции кроме монолитиевого производного образуется также и дилитиевое производное.⁴² В соединениях $\{\eta^5\text{-C}_5\text{X}_4(\text{SiMe}_2\text{H})\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{H}$) и $\{\eta^5\text{-C}_5\text{Br}_3\text{-(SiMe}_2\text{H)}_2\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ при действии PdCl_2 как хлорирующего реагента в мягких условиях (абсолютный бензол, 15–24 ч, 20°C) атом H связи Si–H замещается на Cl и образуются хлорсилльные производные с группами SiMe_2Cl . Последние путем алколиза предельными спиртами (РОН) превращаются в соответствующие алкоксипроизводные с группами SiMe_2OR .⁴³ При металлизировании ПХЦ или ПБЦ бутиллитием и взаимодействии литиевых производных с электрофильным реагентом $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ образуются моно- или биспроизводные $\{\eta^5\text{-C}_5\text{X}_{5-n}(\text{AuPPh}_3)_n\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n = 1, 2$). Аналогично получены комплексы $(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{Q})\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{Q} = \text{AgPPh}_3, \text{AuNCBu}^n$). При добавлении $\text{NiL}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ ($\text{L} = \text{PBu}_3^t$) к полученному *in situ* комплексу $(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{AuL})\text{Mn}(\text{CO})_3$ в результате реакции окислительного присоединения одной связи C–Cl кольца к Ni^0 образуется комплекс $\{\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_3(\text{AuL})(\text{NiL}_2\text{Cl})\}\text{Mn}(\text{CO})_3$, содержащий атомы трех разных металлов.⁴⁴

При обработке ПХЦ в ТГФ 10-кратным избытком Bu^nLi выделено дилитиевое производное $(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_3\text{Li}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3$ в виде суспензии в гексане при –78°C. Продукты его реакций с PPh_2Cl и PEt_2Cl — комплексы с двумя фосфиновыми заместителями $\{\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_3(\text{PR}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$). При действии Bu^nLi на ПХЦ удастся заместить на литий не более двух атомов водорода. Атомы брома в ПБЦ более подвижны, и при металлизировании удастся получить продукты с более высокой степенью замещения. Исходя из ПБЦ, при трехкратном повторении последовательности реакции металлизирования комплекса избытком Bu^nLi при –78°C и действия избытка PMe_2Cl получена смесь $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}(\text{PMe}_2)_4\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ и $\{\eta^5\text{-C}_5(\text{PMe}_2)_5\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ (соотношение 4 : 1), из которой пентазамещенный комплекс выделен хроматографически. По данным PCA, он содержит плоское C_5 -кольцо, причем пять заместителей PMe_2 образуют конфигурацию типа гребного колеса.⁴⁵ Ранее был получен и охарактеризован методом PCA комплекс $\{\eta^5\text{-C}_5(\text{SiMe}_2\text{H})_5\}\text{Mn}(\text{CO})_3$.⁴⁶

Реакция хлорцимантрена с большим избытком Bu^nLi и SiMe_3Cl приводит к комплексу $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ (смесь 1-Cl-2,5-(SiMe_3)₂- и 1-Cl-2,4-(SiMe_3)₂-изомеров). При действии на эту смесь избытком Bu^tLi и SiMe_3Cl получена

сложная смесь продуктов, из которой выделен и охарактеризован методом PCA комплекс $\{\eta^5\text{-}1,2,3\text{-C}_5\text{H}_2\cdot(\text{SiMe}_3)_3\}\text{Mn}(\text{CO})_3$.⁴⁷ Взаимодействием $(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{Li})\cdot\text{Mn}(\text{CO})_3$ с тетрахлордиазициклопентадиеном и последующим гидролизом синтезирован металлоорганический гидразон $(\eta^5\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{NHN}=\text{C}_5\text{Cl}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$, также изученный методом PCA. Тозилазид $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3)$ реагирует с монолитиевыми производными $(\eta^5\text{-C}_5\text{X}_4\text{Li})\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}$) с образованием цимантренилазидов $(\eta^5\text{-C}_5\text{X}_4\text{N}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$, восстановление которых действием NaBH_4 приводит к соответствующим аминцимантренам $(\eta^5\text{-C}_5\text{X}_4\text{NH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3$.^{48, 49} Взаимодействием диазациклопентадиена с 1.5 и 2.5 экв. *N*-бромсукцинимидом (в MeCN при -40°C) получены соответственно 2,5-ди- и 2,3,5-трибромдиазациклопентадиены, которые в реакциях с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ (в CF_3Ph при 80°C) образуют 1,2,3-трибромцимантрен (изучен методом PCA) и тетрабромцимантрен.⁵⁰

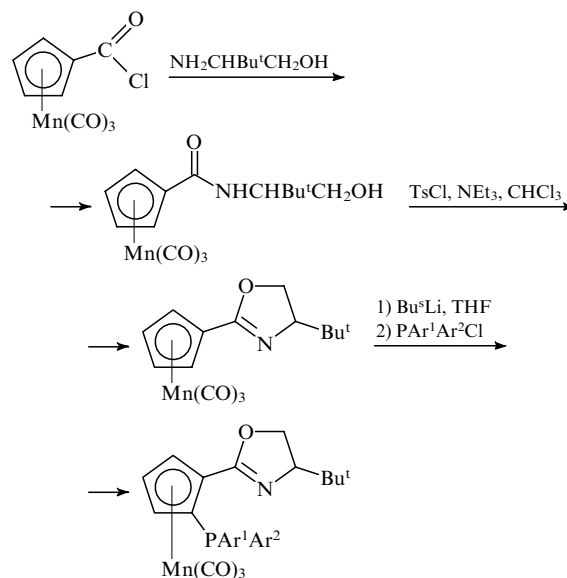
Почти одновременно двумя группами исследователей показано, что при действии на ЦТМ 5 экв. ацетата ртути(II) при кипячении в этаноле (48 ч)⁵¹ или дихлорэтано (4 ч)⁵² происходит исчерпывающее меркурирование Cp -кольца с образованием пентазамещенного производного $\{\eta^5\text{-C}_5(\text{HgOAc})_5\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**11**). Ранее было показано,⁵³ что при действии на ЦТМ такого сильного электрофильного реагента, как трифторацетат ртути, полное меркурирование Cp -кольца с образованием $\{\eta^5\text{-C}_5(\text{HgOCOCF}_3)_5\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ протекает очень легко (в CH_2Cl_2 при 20°C за 3 ч). Комплекс **11** легко вступает в обычные реакции ртутьорганических соединений, например замещения групп HgOCOCF_3 на атомы галогенов: при кипячении в ацетоне с 25 экв. CuCl_2 или CuBr_2 получен пентахлор- или пентабромцимантрен;⁵² реакцией с избытком KI_3 в водном MeOH (см.⁵¹) или в воде⁵² синтезирован пентайодцимантрен (ПИЦ), охарактеризованный методом PCA.⁵² Последнее соединение вступает в реакции кросс-сочетания с алкинами $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Me}$) в присутствии катализатора $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ (ДМФА, 40 ч) с образованием пентазамещенных производных $\{\eta^5\text{-C}_5(\text{C}\equiv\text{CR})_5\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ (комплекс с $\text{R} = \text{Me}$ охарактеризован методом PCA).⁵¹ При кросс-сочетании ПИЦ с диацетиленами $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}$ получены пентазамещенные производные $\{\eta^5\text{-C}_5(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})_5\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^i$).⁵⁴ Реакции кросс-сочетания $(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_4\text{I}_4)$ с монозамещенными ацетиленовыми производными ЦТМ $(\text{Cym})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{SnMe}_3$ ($n = 1, 2$) приводят к соответствующим комплексам $(\text{CO})_3\text{Fe}[\eta^4\text{-C}_4\{(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Cym}\}]_4$.⁵⁴ Исходя из соединения $(\text{Cym})\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$, в результате реакции металлизации с помощью Bu^iLi , обработки $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$ и кросс-сочетания получены 1,2- и 1,3-изомеры $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_3$, которые при десилилировании образуют бисэтильные комплексы $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CH})_2\}\text{Mn}(\text{CO})_3$. Эти соединения при действии CuCl и тетраметилэтилендиамина дают смеси олигомеров.⁵⁵ Синтез металлоорганических сополимеров, содержащих фенильные и цимантренильные фрагменты, по реакции Сузуки описан в работе⁵⁶.

Кристаллическая структура пентазамещенного комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{cyclo-C}_5\text{H}_5$) установлена методом PCA; методами масс-спектрометрии показано, что при индуцируемой лазером десорбции/ионизации образуются фуллерен C_{60} и, возможно, другие углеродные кластеры.⁵⁷ Синтезированы производные эстрадиола, содержащие фрагмент $\text{Mn}(\text{CO})_3$ (см. работы^{58–60} и приведенные в них ссылки). Описан⁵⁹ синтез ряда хиральных комплексов ЦТМ:

(*R*)-2-йодцимантренкарбальдегида, (*2R,4R*)-4-(гидроксиметил)-2-цимантренил-1,3-диоксана и др.

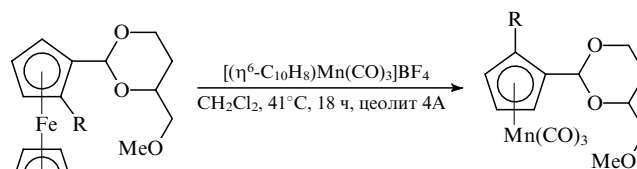
Получен ряд новых хиральных производных цимантрена, в частности планарно-хиральные фосфиты и иминодиамидофосфиты, а также их комплексы с палладием. Показана возможность использования этих соединений как катализаторов при асимметрическом гидрировании и аллильном алкилировании 1,3-дифенилаллилацетата диметилмалоната (оптический выход до 73%).^{61–64}

Предложены^{65–67} два новых подхода к получению хиральных бидентатных лигандов на основе ЦТМ. Согласно первому, планарно-хиральные лиганды, содержащие в качестве заместителей в 1,2-положениях Cp -кольца 2-оксазолин-2-ил и PAr_2 , синтезированы в три стадии. На первой стадии хлорангидрид $(\text{Cym})\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ реагирует с коммерчески доступными и энантиомерно чистыми аминспиртами $\text{NH}_2\text{CHRCH}_2\text{OH}$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^i$); на второй стадии в результате замыкания цикла образуется оксазолиновый заместитель. Третья стадия — металлизирование действием Bu^iLi в положении 2 с последующей реакцией с диарилхлорфосфинами $\text{PAr}^1\text{Ar}^2\text{Cl}$.^{65–67}



$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \text{Ph}, 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{бифенил-2-ил}$.

Другой подход заключается в обмене лигандов при кипячении в CH_2Cl_2 эквимольных количеств планарно-хирального производного ферроцена с катионным ареновым комплексом $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (C_{10}H_8 — нафталин) в присутствии цеолита 4A; в результате образуется планарно-хиральный комплекс Mn .^{68, 69}



$\text{R} = \text{Me}, \text{SiMe}_3, \text{SiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$.

Такие комплексы показали высокую активность в катализируемых палладием реакциях асимметрического аллильного замещения. Методы получения хиральных бидентатных лигандов на основе ферроцена, ЦТМ, $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ и других

комплексов переходных металлов и использование их в энантиоселективном катализе кратко рассмотрены в обзоре⁷⁰.

С целью поиска новых металлоорганических фотохромных систем синтезированы бифункциональные комплексы, содержащие 2-пиридинный фрагмент ($R = 2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$): кетон $(\text{Cym})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{R}$, тиоамид $(\text{Cym})\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{C}(=\text{S})\text{NH}_2$ и более 20 их производных. Изучены их свойства и реакции, приводящие к образованию хелатных циклов со связями $\text{Mn}-\text{N}$ или $\text{Mn}-\text{O}=\text{C}$ в результате отрыва одной группы CO при облучении УФ-светом.⁷¹ Строение биядерного комплекса $(\text{Cym})_2\text{C}(\text{CN})\text{R}$ установлено методом РСА.⁷² При гидролизе нитрила $(\text{Cym})\text{CN}$ в мягких условиях (K_2CO_3 в MeOH) получен имидат $(\text{Cym})\text{C}(=\text{NH})\text{OMe}$, который предложено использовать в качестве новой редокс-метки белка при исследовании бычьего сывороточного альбумина.⁷³ Электрохимическое восстановление ЦТМ и его метилимидаата изучено в другой работе тех же авторов.⁷⁴ При термоллизе (кипячении в смесях гексан (или гептан) – толуол) циклометаллированных аренов или гетероциклов с общей формулой *cis*-(LC) $\text{Mn}(\text{CO})_4$ (LC — карбанионный хелатный лиганд) с диазотриазолином, 7-диазоинденом или 9-диазофлуореном происходит отщепление одной группы CO и образуются различные полициклические комплексы, содержащие группу $\text{Mn}(\text{CO})_3$ и замещенный пентадиенильный, инденильный или флуоренильный фрагмент.⁷⁵ При взаимодействии дицимантренилдисульфида $(\text{Cym})\text{SS}(\text{Cym})$ с $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ в результате расщепления связи $\text{S}-\text{S}$ и внедрения фрагмента $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ получен биядерный комплекс *cis*-(PPh_3) $_2\text{Pt}(\text{Cym})_2$, изученный методом РСА.⁷⁶ Взаимодействием циклопентенона или 3,4-диметилциклопентенона с силильным эфиром ROTf ($\text{R} = \text{SiMe}_2\text{Bu}^t$) в присутствии триэтиламина получены силоксициклопентадиеновые эфиры $\text{C}_5\text{H}_3\text{X}_2\text{OR}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}$). При депротонировании действием Bu^tLi и добавлении к образующемуся циклопентадиенил-аниону $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Py}_2\text{Br}$ в ТГФ выделены цимантренилсилильные эфиры $(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{X}_2\text{OR})$. Гидролиз последних в мягких условиях небольшим избытком соли $\text{NBu}_4^+\text{F}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ТГФ привел к неизвестным ранее спиртам $(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{X}_2\text{OH})$.⁷⁷

Реакция прямого боририрования Cr -кольца при взаимодействии ЦТМ или ферроцена (FcH) с галогенидами BBr_3 или BI_3 с образованием монозамещенных производных CymBBr_2 или FcBBr_2 была открыта более 30 лет назад (см. обзор³ и ссылки в работах^{78,79}), однако длительное время структуры этих соединений не были исследованы. Кипячением метилцимантрена с BBr_3 получен комплекс $(\text{CO})_3\text{Mn} \cdot \{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{Me})\text{BBr}_2\}$, охарактеризованный методом РСА.⁷⁸ Наиболее интересная структурная особенность этого комплекса состоит в том, что атом бора не лежит в плоскости Cr -лиганда, а отклонен в сторону атома Mn на угол 12.5° . Реакциями CymBBr_2 с солями $\text{M}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}$) синтезированы соединения $\text{CymBBrFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$).⁷⁸ Немного позднее другой группе исследователей удалось вырастить монокристалл и провести РСА и для комплекса $(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BBr}_2)$.⁷⁹ По данным РСА, и в этом случае атом бора отклонен в сторону атома металла на угол 11.4° .

В указанной работе исследованы также реакции обмена и замещения групп у атома бора. Так, при взаимодействии CymBMe_2 с пиразолидом калия (KPz , HPz — пиразол) получается анионный комплекс $[\text{CymBMe}_2\text{Pz}]\text{K}$, а при взаимодействии CymBBr_2 с $\text{CymB}(\text{NMe}_2)_2$ в результате диспропорционирования образуется $\text{CymB}(\text{NMe}_2)\text{Br}$, реак-

ция которого с MeMgCl приводит к $\text{CymB}(\text{NMe}_2)\text{Me}$. Последний комплекс реагирует с HPz или KPz с образованием дизамещенного производного $[\text{CymB}(\text{Pz})_2\text{Me}]\text{K}$. Реакция $[\text{CymB}(\text{Pz})_3]\text{H}$ с Bu^tOK приводит к $[\text{CymB}(\text{Pz})_3]\text{K}$. При взаимодействии CymBBr_2 с 3 экв. PhLi получен⁷⁹ анионный комплекс $[\text{CymBPh}_3]\text{Li}$, а при кипячении ЦТМ в избытке BBr_3 — дизамещенный комплекс $\{\eta^5\text{-1,3-(BBr}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\}\text{Mn}(\text{CO})_3$.⁸⁰ По данным РСА, и в этом случае оба атома бора отклонены в сторону атома металла на углы 7.6 и 3.7° .

Во всех ранее охарактеризованных методом РСА производных ЦТМ связанный с Cr -кольцом атом ($\text{C}, \text{O}, \text{N}, \text{P}$ и др.) лежит в плоскости кольца. Единственным известным исключением для комплексов марганца был катион дифенил(цимантренил)карбеня $(\text{CymC}^+\text{Ph}_2, \mathbf{12})$, получающийся при действии кислоты на дифенил(цимантренил)метанол $(\text{CymCPh}_2\text{OH}, \mathbf{13})$. В спирте $\mathbf{13}$ связь $\text{C}(\text{Cr})-\text{C}^+\text{Ph}_2\text{OH}$ лежит в плоскости Cr -кольца и несвязывающее расстояние $\text{Mn}-\text{C}^+$ составляет $3.340 \text{ \AA}$. В катионе $\mathbf{12}$ связь $\text{C}(\text{Cr})-\text{C}^+$ отклонена в сторону Mn на угол 6.6° , а расстояние $\text{Mn}-\text{C}^+$ уменьшено до $3.045 \text{ \AA}$.⁸¹ В этой работе для катиона $\mathbf{12}$ выполнены квантово-химические расчеты методом DFT, результаты которых удовлетворительно согласуются с данными РСА. Аналогичный наклон связи $\text{C}(\text{Cr})-\text{C}^+$ в сторону атома Fe отмечен и для борсодержащих производных ферроцена.^{79–81} Отклонение к атому металла связей $\text{C}(\text{Cr})-\text{C}^+$ в карбокатионе $\mathbf{12}$ и связей $\text{C}(\text{Cr})-\text{B}$ в BBr_2 -производных цимантрена и ферроцена может быть вызвано тем, что карбениевый центр у α -атома C и атомы бора с вакантными p -орбиталями являются электронодефицитными фрагментами и, по-видимому, способны взаимодействовать с заполненными d -орбиталями атома металла. Возможность такого взаимодействия для FcBBr_2 на основании данных РСА (угол отклонения 17.7°) и расчетов методом DFT впервые обсуждена в работе⁸². Современное состояние проблемы на примере широкого круга ферроценилборанов с различными заместителями рассмотрено в работе⁸³. Отметим, что для металлоценильных ионов карбеня, содержащих разные металлы ($\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Mn}, \text{Co}$), наклон связи $\text{C}(\text{Cr})-\text{C}^+$ к атому металла является характерной особенностью, хотя величина угла наклона может изменяться в широких пределах в зависимости от природы металла и его лигандного окружения.⁸¹

Полученные из ЦТМ и CymMe комплексы $(\text{CO})_3\text{Mn} \cdot \{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{R})\text{BBr}_2\}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) реагируют с 3 экв. пиразола или его 4-замещенных производных в присутствии триэтиламина с отщеплением HBr , и после обработки EtOTf образуются устойчивые комплексы $[(\text{CO})_3\text{Mn} \cdot \{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{R})\text{B}(\text{Pz})_3\}]\text{Ti}$ ($\mathbf{14a,b}$; $\text{R} = \text{H}$ ($\mathbf{a}$), Me ($\mathbf{b}$)). По данным РСА, в кристалле соединения $\mathbf{14a}$ образует полимерные цепи, а комплекс $\mathbf{14b}$ — циклические тетрамеры. В обоих комплексах атом таллия связан с тремя атомами азота пиразольных фрагментов.⁸⁴ Комплекс $\mathbf{14a}$ реагирует с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ в инертной атмосфере с отщеплением TiBr и образованием биядерного комплекса $\text{CymB}(\mu\text{-Pz})_3\text{Mn}(\text{CO})_3$. Если эту реакцию проводят не в инертной атмосфере, то из-за частичного гидролиза она приводит к соединению $\text{CymB}(\mu\text{-Pz})_2 \cdot (\mu\text{-OH})\text{Mn}(\text{CO})_3$. В реакции комплекса $\mathbf{14a}$ с 0.5 экв. ZnBr_2 получен комплекс $\{\text{CymB}(\mu\text{-Pz})_3\}_2\text{Zn}$, в котором один атом азота групп Pz связан с атомом бора, а другой — с атомом Zn , причем последний имеет октаэдрическое окружение из шести атомов азота.⁸⁵

3,5-Ди(хлорметил)-*N*-*R*-пиразол (где защитная группа R — тетрагидропиран-2-ил) не взаимодействует с CymLi , но реакция идет в условиях катализируемого Pd кросс-сочетания. Производное цинка $\text{ClZn}(\text{Cym})$, образующееся из

CymLi и ZnCl_2 в присутствии катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ (получается *in situ* восстановлением $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ диизобутилланингидридом), реагирует с производным пиразола и дает комплекс $(\text{Cym})\text{CH}_2(\text{cyclo-C}_3\text{HN}_2\text{R})\text{CH}_2\text{Cl}$ (**15**), изученный методом РСА. Ввести таким же путем второй цимантренильный заместитель не удается.⁸⁶ Соединение **15** взаимодействует с ди(α -пиколил)амином по второй группе CH_2Cl в присутствии Na_2CO_3 с отщеплением HCl , и после кислотного гидролиза и удаления защитной группы R образуется комплекс $(\text{Cym})\text{CH}_2(\text{cyclo-C}_3\text{H}_2\text{N}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{Pic})_2$ (**16**, Pic — α -пиколил). Если исходить из более реакционноспособного 3,5-ди(бромметил)-*N*- R -пиразола, то указанным путем удастся с высоким выходом получить дицимантренильное производное 3,5-ди(цимантренилметил)пиразол (**17**).^{87, 88} Комплексы **15**–**17** использованы в качестве исходных соединений для синтеза широкого ряда гетеробиядерных металлоорганических комплексов, в которых пиразольный лиганд является мостиковым: атом $\text{C}(3)$ его цикла связан через метиленовую группу с Cr -кольцом цимантренильного фрагмента, атом $\text{N}(2)$ координирован атомом Mn , а атом $\text{N}(1)$ связан с фрагментом ML_n ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$ и др.; $\text{L} = \text{O}$ - и N -донорные лиганды, которые обычно рассматриваются в классической теории координационных соединений (например, ацетат, нитрат и др.)).^{86–92} Свойства пиразолилборатных комплексов на основе ферроцена и цимантрена кратко рассмотрены в обзоре.⁹³

Показано, что при облучении цимантрена или его производных солнечным или УФ-светом в присутствии потенциальных источников протонов (смесей эфир– MeOH , эфир–вода) происходит фотолитическое отщепление фрагмента $\text{Mn}(\text{CO})_3$ и получаются свободные циклопентадиены, которые можно использовать в органическом синтезе. Этот метод можно применять для синтеза полифункциональных молекул, таких как этинилэстрадиол.^{94, 95}

Таллиевая соль фосаферроценилзамещенного циклопентадиенил-аниона $(2\text{-RCH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ti}$ (R — 3,4-диметилфосаферроценил) реагирует с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ с образованием комплекса $(\eta^5\text{-RCH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$, в котором атом фосфора не связан с атомом Mn ; при облучении УФ-светом в ТГФ легко происходит отщепление одной группы CO и получается хелатный комплекс $(\eta^5\text{-RCH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2$ со связью P-Mn . Его строение подтверждено методом РСА. Поскольку 2-замещенный фосаферроценильный фрагмент является планарно-хиральным (см. раздел V), фотохимическое замещение одной группы CO на лиганд PPh_3 дает смесь двух диастереомеров монокарбонильного комплекса $(\eta^5\text{-RCH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$.⁹⁶ Синтез и реакционная способность аналогов ЦТМ — комплексов с общей формулой $(\eta^5\text{-Q})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (Q — 1,2-оксаборолидный лиганд $\text{C}_3\text{H}_3\text{OBPh}$ с пятичленным циклом C_3OB или карборановый лиганд $\eta^5\text{-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$) — рассмотрены в работах^{97, 98}; оба комплекса охарактеризованы методом РСА.

Методом DFT выполнены квантово-химические расчеты для ненасыщенных биядерных комплексов $\text{Cr}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_n$ ($n = 2-5$) (см.⁹⁹) и расчеты роли гаптотропных сдвигов¹⁰⁰ в реакции присоединения фосфина (PPh_3) к трикарбонильным комплексам марганца. Методами ИК-спектроскопии и спектроскопии КР на современном уровне повторно исследованы комплексы типа CrML_3 с центральным атомом в высокой и низкой степенях окисления ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{L} = \text{O}, \text{CO}$).¹⁰¹ Измерены константы скорости реакций окислительного присоединения $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ к иодидам CymI , $(\eta^5\text{-IC}_5\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_3$ и FcI в ДМФА; показано,¹⁰² что скорость реакции существенно выше для комплексов с электроноакцепторными группами $\text{Mn}(\text{CO})_3$ и $\text{Re}(\text{CO})_3$, чем для

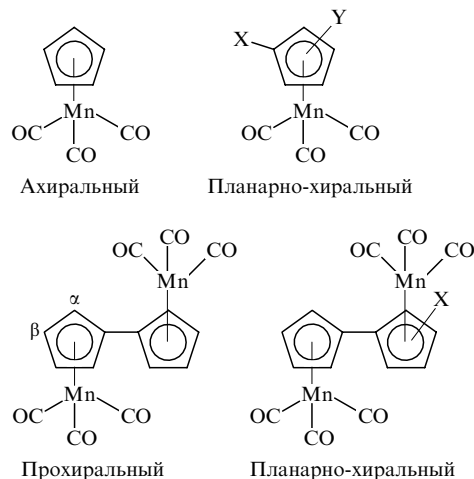
ферроценилиодида, и уменьшается в ряду $\text{Mn} > \text{Re} \gg \text{Fe}$. Реакциями 1,2-дизамещенных циклопентадиенил-анионов $\text{Na}\{\text{C}_5\text{H}_3(\text{CO}_2\text{R})_2\}$ (получены в 2 стадии из $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$) с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ синтезированы соответствующие дизамещенные цимантрены $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CO}_2\text{R})_2\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$).¹⁰³ Установлено, что в системе $\text{EtOH} - \text{SiCl}_4$ ацетилцимантрен и ацетилферроцен легко тримеризуются в тризамещенные бензолы $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{R}_3$ (R — цимантренил или ферроценил); строение тримеров изучено методом РСА.¹⁰⁴

Выше было отмечено,^{68, 69} что при взаимодействии планарно-хиральных ферроценов с катионным комплексом $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ в сравнительно мягких условиях (кипение в CH_2Cl_2) происходит обмен лигандов с образованием планарно-хирального комплекса, содержащего фрагмент $\text{Mn}(\text{CO})_3$, и катионного комплекса железа $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{FeCr}]^+$. При кипячении в CH_2Cl_2 «богатых электронами» металлоценов Cr_2^*M ($\text{Cr}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) с комплексами $[(\eta^6\text{-Ar})\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$, где Ar — 1-метилнафталин или аценафтен, происходит перенос фрагмента $\text{Mn}(\text{CO})_3$ к одному из Cr^* -колец металлоцена, и образуются «шапочные» катионные комплексы с общей формулой $[\text{Cr}^*\text{MCr}^*\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$; соединение с $\text{M} = \text{Ru}$ исследовано методом РСА.¹⁰⁵

III. Бицимантренил и его производные

Бицимантренил (БЦМ, $\eta^5, \eta^5\text{-(CO)}_3\text{Mn(C}_5\text{H}_4\text{—C}_5\text{H}_4\text{))$. $\text{Mn}(\text{CO})_3$, bcymH), был получен еще в 1969 г., но до середины 90-х гг. XX в. его свойства оставались практически не изученными. Ранее было показано, что БЦМ вступает в реакцию ацетилирования с образованием 3-ацетилбицимантренила,¹⁰⁶ и были проведены реакции замещения группы CO на PPh_3 и другие лиганды.¹⁰⁷

Цимантрен — ахиральная молекула. Особенности геометрии ЦТМ и его аналогов — комплексов с одним циклическим лигандом типа $(\eta^5\text{-C}_n\text{H}_n)\text{M}(\text{CO})_3$ (например, $\text{CrRe}(\text{CO})_3$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ и др.) — таковы, что их молекулы становятся планарно-хиральными при введении в циклический лиганд двух разных заместителей. Молекула БЦМ прохиральна. Все производные БЦМ с одним заместителем X в любом из двух неэквивалентных (α и β) положений являются планарно-хиральными и теоретически могут быть расщеплены на энантиомеры. Любое производное БЦМ с заместителем X можно рассматривать как цимантрен с двумя разными заместителями — Cym и X .



В 1994–1999 гг. нами был выполнен цикл работ по изучению реакционной способности БЦМ. При тщательном

изучении реакций ацетилирования и бензоилирования по Фриделю–Крафтсу было обнаружено, что эти реакции неселективны. Замещение идет в оба неравноценных положения (α и β), и всегда образуются смеси двух изомерных кетонов, которые легко можно разделить хроматографически на колонке с Al_2O_3 . Замещение в пространственно более доступное β -положение преобладает, соотношение направлений $\beta:\alpha$ для ацилирования составляет $\sim 5:1$.¹⁰⁸ При проведении ацилирования в более жестких условиях (избыток ацилирующей смеси, кипение в CH_2Cl_2 или CCl_4) образуются смеси продуктов, содержащие кроме монокетонов несколько изомерных дикетонов. Восстановлением ацетил- и бензоилбицимантренила получены этильные и бензильные производные.¹⁰⁸

Ацилирование БЦМ идет труднее, чем ЦТМ. При конкурирующем ацилировании эквимольной смеси ЦТМ + БЦМ действием 1 экв. ацилирующей смеси $\text{AcCl}-\text{AlCl}_3$ в CH_2Cl_2 ЦТМ реагирует почти полностью, а более 85–90% БЦМ возвращается неизменным.¹⁰⁸ По-видимому, затруднение ацилирования БЦМ по сравнению с ЦТМ связано с заметным электроноакцепторным эффектом фрагмента $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4$ на соседнее кольцо. Для БЦМ возможности изомерии значительно шире, чем для ЦТМ. В случае одного заместителя возможны только два изомера (α и β), но с ростом числа заместителей число возможных изомеров быстро увеличивается. Так, при двух одинаковых заместителях возможны 4 изомера с двумя заместителями в одном кольце и еще 8 изомеров с заместителями в разных кольцах.

Как и цимантрен, БЦМ вступает в реакцию металлизации с Bu^nLi (ТГФ, -60°C).¹⁰⁹ В зависимости от количества Bu^nLi образуется или преимущественно монопроизводное, или смесь моно- и полилитиевых производных. При использовании $\sim 1.2-1.3$ экв. Bu^nLi часть исходного БЦМ возвращается, но образуется практически только β -литиевое производное. При 4–5-кратном избытке Bu^nLi происходит полиметаллирование с образованием смеси соединений, содержащих от 1 до 4 атомов Li: после обработки D_2O выделена смесь изотопомеров, содержащих, по данным масс-спектрометрии, от 1 до 4 атомов D. Как и ацилирование, металлизирование БЦМ протекает неселективно: атом лития входит в оба положения, хотя β -замещение преобладает. Соотношение направлений $\beta:\alpha$ при металлизации и гашении $\text{D}_2\text{O} \sim (4-5):1$, при гашении другими электрофилами оно может быть иным. Получаемый восстановлением 3- $\text{Ac}(\text{bcum})$ комплекс 3- $\text{Et}(\text{bcum})$ также металлируется неселективно с участием всех семи положений фрагмента $\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_3$.

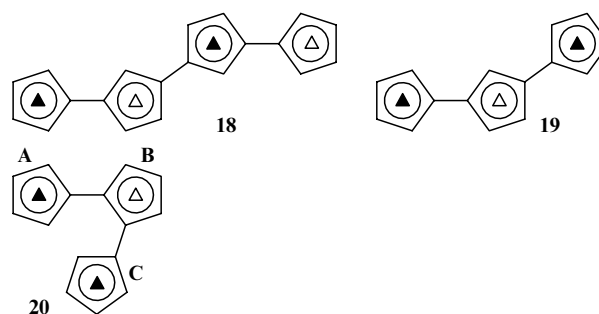
При «гашении» растворов $\beta\text{-Li}(\text{bcum})$ действием CO_2 получена карбоновая кислота 3- $\text{HO}_2\text{C}(\text{bcum})$, а затем она превращена в хлорангидрид; если при металлизировании использовать более 2 экв. Bu^nLi , образуется смесь дикарбоновых кислот. При действии иода выделена смесь моно- и диiodбицимантренила,¹⁰⁹ а реакция $\beta\text{-Li}(\text{bcum})$ с PPh_2Cl приводит к β -дифенилфосфиновому производному.¹¹⁰ При обработке ДМФА после гидролиза и хроматографического разделения получены два изомерных альдегида — α - и $\beta\text{-(bcum)CHO}$; в данном случае соотношение направлений $\beta:\alpha$ составляет $\sim 10:1$.^{109, 110}

Оба изомерных альдегида планарно-хиральны, они были расщеплены на энантиомеры посредством образования оснований Шиффа с (*S*)-(-)-фенилэтиламином: смесь диастереомеров разделяли кристаллизацией, и оптически активные энантиомеры альдегидов выделяли кислотным гидролизом.

Менее растворимый в бензоле диастереомер из β -альдегида охарактеризован методом PCA; он имеет абсолютную конфигурацию (S_c, R_p), нижние индексы относятся к хиральному центру (*c*) и хиральной плоскости (*p*) соответственно. Исходя из оптически активного β -альдегида, получены его производные: $\beta\text{-(bcum)CH}_2\text{OH}$ и $\beta\text{-Me}(\text{bcum})$, исследованы их спектры КД.¹¹¹

Бицимантренил подобно цимантренилу вступает в реакцию меркурирования, а также реагирует с сильной апротонной кислотой SnCl_4 с формированием аддукта по атому Mn.¹¹² При действии на БЦМ 8 экв. $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ в CH_2Cl_2 легко протекает исчерпывающее меркурирование с образованием октакис(трифторацетатомеркурио)бицимантренила. Методом ИК-спектроскопии показано, что эта реакция проходит в две стадии. На первой стадии происходит быстрое присоединение сильной апротонной кислоты $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ по участку молекулы с наиболее высокой основностью — по атому металла — с образованием неустойчивого интермедиата со связью $\text{Mn}-\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$, который можно зафиксировать по характеристическим полосам в ИК-спектре. На второй стадии фрагмент $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ мигрирует в *Cr*-кольцо, в результате происходит замещение атома водорода на группу HgOCOCF_3 и выделяется $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, полосы поглощения которой наблюдаются в ИК-спектре. Октамеркуриобицимантренил вступает в обычные реакции ртути содержащих производных: при действии сильных кислот регенерируется исходный БЦМ, при действии иода в результате обменной реакции образуется октаiodбицимантренил. При кипячении с CuCl_2 в ацетоне происходит замещение группы HgOCOCF_3 на атомы хлора, однако в отличие от ЦТМ, для которого с хорошим выходом получаются только пентагалогенпроизводные,^{51–53} в случае БЦМ смесь продуктов замещения состоит в основном из гекса- и гептахлорбицимантренила.¹¹²

Препаративный метод синтеза бицимантренила — сдвигание *Cr*-фрагментов в реакции окислительного сочетания (ОСЧ) цимантрениллития под действием безводного CuCl_2 (реакция [1 + 1]).¹⁰⁷ Если применить эту реакцию к литиевому производному БЦМ, следует ожидать образования полицимантренилов. Реакцией ОСЧ $\beta\text{-Li}(\text{bcum})$ в присутствии безводного CuCl_2 в результате [2 + 2]-сочетания получен первый представитель нового гомологического ряда полицимантренилов — комплекс кватерцимантренил (**18**). Из продуктов реакции ОСЧ смеси литиевых производных ЦТМ и БЦМ после обработки CuCl_2 , гидролиза и хроматографии кроме не прореагировавших ЦТМ и БЦМ выделен комплекс **18** и два изомера терцимантренила (**19**, **20**) (продукты [2 + 1]-сочетания).^{110, 113} Строение комплексов **18–20** установлено методом PCA.¹¹⁰



▲ и △ — фрагменты $\text{Mn}(\text{CO})_3$ над и под плоскостью *Cr*-кольца соответственно.

Для полицимантренилов, содержащих более трех фрагментов ЦТМ, могут существовать изомеры, которые различаются только типом сочетания частей молекулы: β - β -, α - β - и α - α -изомеры. По данным РСА, в комплексе **18** два бицимантренильных фрагмента связаны по β - β -типу, т.е. центральная связь С-С возникает между β -положениями каждого из фрагментов $\text{H}_3\text{C}_5-\text{C}_5\text{H}_4$. В соединении **19** реализуется такой же тип связывания. В комплексах **18** и **19** соответственно 4 и 3 Sr -кольца расположены приблизительно копланарно (отклонения составляют $8-12^\circ$). В комплексе **20**, в котором два заместителя в центральном кольце **В** находятся в α -положении, кольца **А** и **В** почти копланарны, а кольцо **С** из-за значительных пространственных затруднений выведено из плоскости колец **А-В** и расположено практически ортогонально к центральному кольцу **В** (соответствующий двугранный угол равен 88.3°).¹¹⁰ Комплекс **18** вступает в реакции, характерные для цимантрена, в частности в реакции ацетилирования и металлизации Bu^nLi , которые, как и для БЦМ, протекают неселективно. При ацетилировании соединения **18** была получена смесь нескольких моноацетильных изомеров и диацетильного производного.¹¹³

В результате замещения в БЦМ одной группы CO на лиганд PPh_3 ранее был синтезирован монофосфиновый комплекс $\eta^5, \eta^5-(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ (**21**),¹⁰⁷ свойства которого, однако, не исследовались. При проведении реакций замещения обнаружено, что введение фосфинового лиганда приводит к резкому различию в реакционной способности двух фрагментов C_5H_4 комплекса **21**. Реакции с электрофильными реагентами идут строго региоселективно и только по двум положениям кольца ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$) $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$. Так, при реакции изотопного H/D -обмена с $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ дейтерий внедряется только в α - и β -положения этого кольца, а в кольцо ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ не входит. При ацетилировании образуется смесь двух изомерных α - и β -кетонов, но ацетилирование в кольцо ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ не идет (схема 1). Такая ориентация взаимодействий с электрофильными реагентами, очевидно, вызвана донорным эффектом фосфинового лиганда.¹¹⁴ Напротив, металлизирование с помощью Bu^nLi (реакция протфильного замещения, в которой происходит отрыв протона связи $\text{C}-\text{H}$ основанием) идет также региоселективно, но только в кольцо ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$) $\text{Mn}(\text{CO})_3$, так как электроноак-

цепторная группа $\text{Mn}(\text{CO})_3$ повышает подвижность протонов только для этого кольца, в то же время электронодонорный лиганд PPh_3 затрудняет отрыв протона от второго Sr -кольца. После металлизирования комплекса **21** и обработкой ДМФА выделена смесь двух изомерных α - и β -альдегидов (см. схему 1).

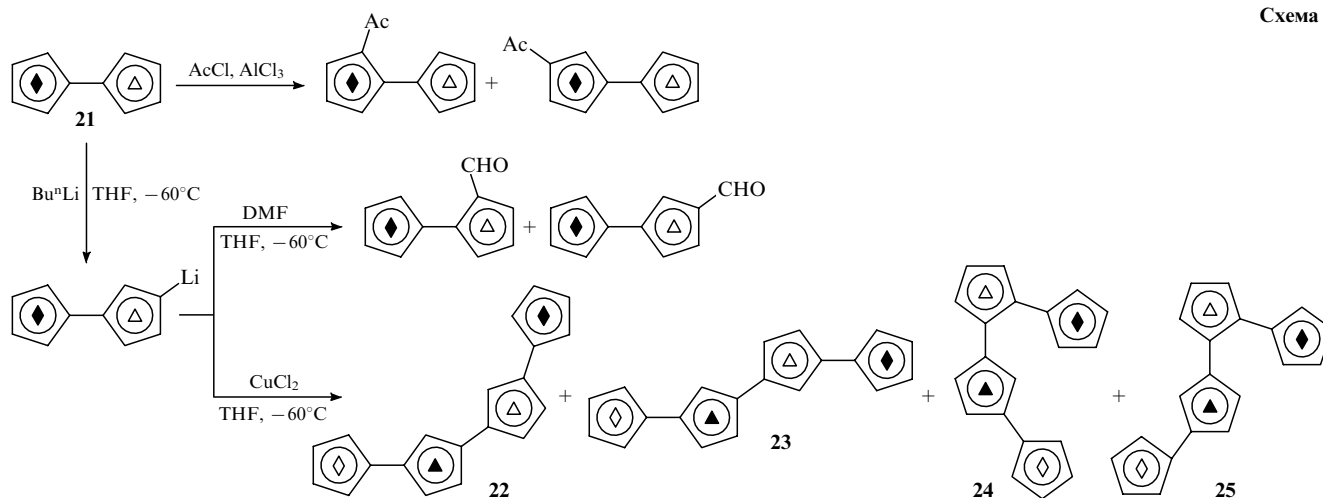
Избирательное металлизирование только кольца ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ открывает широкие возможности синтеза производных с различными заместителями в этом кольце. При металлизировании комплекса **21** с последующим ОСЧ с CuCl_2 в результате сдвигания получена смесь, из которой были выделены и охарактеризованы спектрами ЯМР ^1H и ^{31}P четыре разных соединения — кватерцимантренилы **22–25**. Эти комплексы содержат группы $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ в крайних Sr -кольцах и различаются только типом связывания двух фрагментов $\text{C}_5\text{H}_3-\text{C}_5\text{H}_4$. Благодаря попарной эквивалентности Sr -колец отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H комплексов **22** и **23** легко сделать по одномерному спектру. Напротив, однозначное отнесение всех сигналов в спектрах соединений **24** и **25**, где все четыре Sr -кольца неэквивалентны, удалось сделать только с использованием двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ (COSY) с подавлением спин-спиновой взаимодействия с ядрами ^{31}P . Свойства этих комплексов почти не изучены; установлено лишь, что металлизирование с помощью Bu^nLi комплексов **22** и **23** происходит только по шести связям $\text{C}-\text{H}$ двух внутренних Sr -колец.¹¹⁵

IV. Комплексы «лестничного» типа

Комплексами «лестничного» типа (КЛТ) называют сравнительно небольшую группу би- и полиядерных комплексов переходных металлов, содержащих один или несколько мостиковых $\eta^1, \eta^5\text{-Sr}$ -лигандов и цепочки из двух и более атомов одинаковых или разных переходных металлов. Большинство известных на данный момент КЛТ содержит один или несколько фрагментов $(\eta^1, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (Сум).

Первые работы по синтезу КЛТ выполнены еще в 1977–1990 гг. и в данном обзоре не цитируются (ссылки на ранние статьи см. в работах ^{116–120} и в обзоре ¹²¹). «Лестничные» комплексы интересны тем, что в них может осуществляться передача электронного влияния металлсодержащих фрагментов по «мостику» металл- σ -связь- π -система-

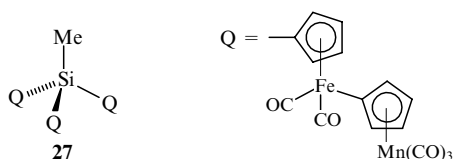
Схема 1



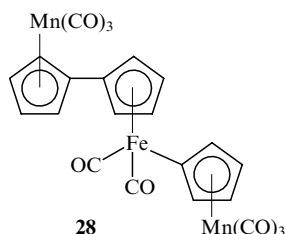
▲ и ◆ — фрагменты $\text{Mn}(\text{CO})_3$ и $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ соответственно над плоскостью Sr -кольца;
 △ и ◇ — эти же фрагменты под плоскостью Sr -кольца.

металл; поэтому они могут служить моделями для изучения внутримолекулярного переноса заряда. Важную информацию о строении и свойствах подобных соединений можно получить при изучении процессов их электрохимического окисления и восстановления,¹¹⁶ что позволяет моделировать поведение полиядерных комплексов в различных химических реакциях.

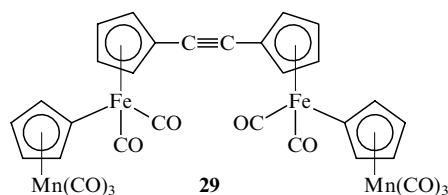
Полиядерные металлоорганические комплексы могут служить моделью каталитических систем, которые позволяют проводить уникальные химические превращения. В связи с этим синтез и исследование свойств новых КЛТ и других полиядерных комплексов представляет несомненный интерес как с позиций теории химической связи, так и в практическом плане поиска новых эффективных катализаторов. Синтез и исследование новых КЛТ получили значительное развитие, после того как было обнаружено, что комплекс $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCym}$ при действии Bu^nLi металлируется по кольцу $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$ с образованием литиевого производного.¹²¹ Обработка последнего CO_2 или $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ приводит к карбоновой кислоте $(\eta^5\text{-HO}_2\text{CC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{FeCym}$ (**26**) или соответствующему иодиду. Использование в качестве электрофила $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ позволяет наращивать цепочку последовательным введением новых фрагментов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}$, в свою очередь способных к дальнейшему металлизации. Взаимодействием Cr_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) с 2 экв. натриевой соли кислоты **26** получены пентаядерные комплексы $[(\text{Cym})\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2)]_2\text{-}\mu\text{-MCr}_2$.¹¹⁷ Реакцией SiMeCl_3 с 3 экв. литиевого производного $(\eta^5\text{-LiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{Cym})$ получен гексаядерный комплекс $\text{MeSi}[(\eta^1, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Cym})]_3$ (**27**), охарактеризованный методом PCA.¹¹⁸



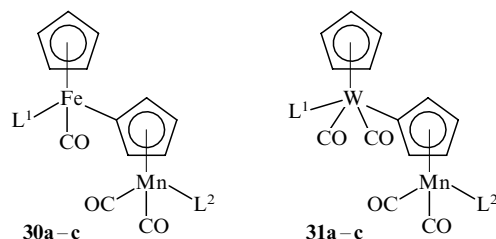
При взаимодействии иодида $(\eta^5\text{-IC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Cym})$ с $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (в соотношении 2:1) в присутствии $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ вместо ожидаемого димерного продукта реакции кросс-сочетания был выделен комплекс $\eta^5, \eta^5\text{-I}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$, который образуется в результате миграции атома иода от Cr-кольца к атому Fe, а группы $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ — от атома Fe в Cr-кольцо.¹¹⁹ Взаимодействие литиевого производного $(\eta^5\text{-LiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cym})$ с безводным CuCl_2 вместо ожидаемого продукта сдвигания привело к трехядерному комплексу $(\eta^5\text{-CymC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cym})$ (**28**),



а реакцией иодида $(\eta^5\text{-IC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cym})$ с $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnMe}_3$ в присутствии $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ был получен ожидаемый продукт кросс-сочетания — димерный комплекс $(\text{Cym})(\text{CO})_2\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{-}\eta^5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cym})$ (**29**).¹²⁰



Электрохимическое и спектральное исследование внутри-молекулярного переноса заряда в би- и полиядерных комплексах «лестничного» типа выполнено в работе¹²²; там же приведены ссылки на работы по синтезу полученных ранее комплексов **30** и **31**. Металлирование фосфинового комплекса **30b**, как и комплекса **30a**, происходит по кольцу $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$ с образованием $(\eta^5\text{-LiC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Fe}(\eta^1, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$.¹²²

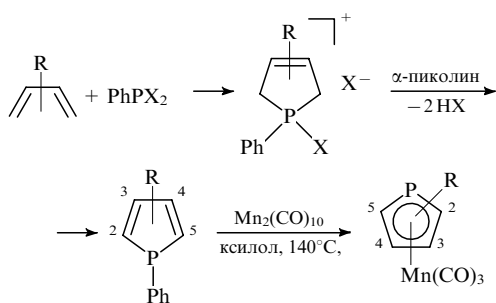


$\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{CO}$ (a); $\text{L}^1 = \text{CO}$, $\text{L}^2 = \text{PPh}_3$ (b); $\text{L}^1 = \text{PPh}_3$, $\text{L}^2 = \text{CO}$ (c).

При взаимодействии литиевого производного $(\eta^5\text{-LiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cym})$ с Ph_2PCl получен фосфиновый комплекс $(\eta^5\text{-Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cym})$, который реагирует с $\text{CrW}(\text{CO})_3\text{Cl}$ в присутствии Me_3NO с замещением одной из групп CO у атома W и образованием трехядерного КЛТ $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ClW} \leftarrow (\eta^5\text{-PPh}_2\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Cym})$, охарактеризованного методом PCA. При взаимодействии $(\eta^5\text{-LiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cym})$ с SiMeCl_3 (в соотношении 3:1) получен шестиядерный комплекс $\text{MeSi}[(\eta^1, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Fe}(\eta^1, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]_3$.¹²³ Электронные эффекты и поворотная изомерия в комплексах этого типа изучены методами колебательной спектроскопии.^{124, 125}

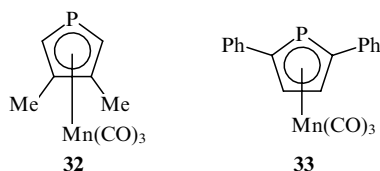
V. Фосфацимантрены

Фосфацимантрены — комплексы с общей формулой $(\eta^5\text{-C}_4\text{R}_4\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_3$, в которых присутствует изолябальный циклопентадиенилу фосфотильный лиганд $\text{C}_4\text{R}_4\text{P}$ (наиболее подробно исследованы комплексы с набором заместителей 3,4- Me_2 , Me_4 и 2,5- Ph_2). Первый фосфацимантрен был получен в 1976 г. Большой вклад в развитие химии фосфацимантренов и фосфаферроценов внесла группа проф. Матье, поскольку до 1996–1998 гг. этот коллектив был практически единственным, работавшим в этой области. Фосфацимантрены можно синтезировать из замещенных диенов с заместителями R. При конденсации диена с PhPX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) образуется циклический ионный аддукт, отщепление от которого двух молекул HX под действием основания (α -пиколоина) приводит к замещенному фосфолу. Реакция последнего с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ при кипячении в ксилоле (2–4 ч) дает целевой продукт — соответствующий фосфацимантрен. Улучшенная методика синтеза фосфолов предложена в работе¹²⁶.



R = Alk, Ar; X = Cl, Br.

Таким способом из 3,4-диметилбутadiена получен 3,4-диметилфосфацимантрен (**32**); из 1,4-дифенилбутadiена реакцией с PhPCl_2 синтезирован 1,2,5-трифенилфосфол (в этом случае из-за высокой температуры реакции отщепление HCl происходит самопроизвольно), а из него — 2,5-дифенилфосфацимантрен (**33**).¹²⁷ Большинство работ по фосфацимантренам выполнено именно на соединениях **32** и **33**, что связано с относительно большей доступностью соответствующих фосфолов.



Позднее был получен 2,3,4,5-тетраметил-1-фенилфосфол и тетраметилфосфацимантрен.¹²⁸ Механизм термической реакции фосфолов с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ не установлен, но наиболее вероятно, что эта реакция идет по радикальному пути с разрывом связей $\text{Mn}-\text{Mn}$ в $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и $\text{P}-\text{Ph}$ в исходном фосфоле. При рекомбинации радикалов образуется фрагмент $(\text{CO})_5\text{Mn}(\eta^1\text{-PC}_4\text{R}_4)$, который в условиях термической реакции (кипячение в ксилоле) после отщепления двух групп CO и $\sigma \rightarrow \pi$ -перегруппировки дает η^5 -фосфолильный лиганд.

В реакцию с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ можно вводить 1-фенилфосфол, уже содержащий функциональную группу. Таким путем из 5-карбэтоксид-3,4-диметил-1-фенилфосфолу получен комплекс $(\eta^5\text{-3,4-Me}_2\text{-5-CO}_2\text{EtC}_4\text{HP})\text{Mn}(\text{CO})_3$, гидролиз которого дает соответствующую карбоновую кислоту.¹²⁹

Уже на первом этапе исследований было обнаружено сходство по ряду свойств между ЦТМ и фосфацимантренами: желтый цвет, слабый камфорный запах, близкие температуры плавления, скорости продвижения по хроматографической колонке и легкости элюирования, подобные структурные данные, близкие или совпадающие частоты поглощения CO -групп в ИК-спектрах. Аналогия с ЦТМ не ограничивается только физическими свойствами. Фосфацимантрены, как и цимантрены, легко вступают в реакции фотохимического замещения одного и двух лигандов CO на фосфины и фосфиты.¹³⁰ Комплекс **32**, имеющий в кольце C_4P только метильные заместители, вступает в электрофильные реакции ацетилирования¹²⁷ и бензоилирования по Фриделю—Крафтсу; кетон 2-бензоил-3,4-диметилфосфацимантрен охарактеризован методом РСА.¹³¹ В работе¹³¹ дан краткий обзор результатов ранних работ по химии фосфацимантренов. Аналогия в химических свойствах является неполной, поскольку для комплекса **32** не удалось осуществить другие электрофильные реакции — алкилирование и формилирование при действии дихлорметилового эфира (Cl_2CHOMe),

которые легко протекают в случае ЦТМ. Атом P в кольце C_4P сохраняет свои донорные свойства: фосфацимантрены легко присоединяют по атому фосфора 16-электронные фрагменты $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (см.¹²⁷) и $\text{W}(\text{CO})_5$ с вакантными орбиталями; комплекс $(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-2,5-Ph}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{P}) \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5$ изучен методом РСА.¹³² Обнаружены и другие различия в свойствах: атом P в фосфолильном лиганде $\eta^5\text{-C}_4\text{P}$ не реагирует с кватернизирующими реагентами и не окисляется иодом.¹³¹

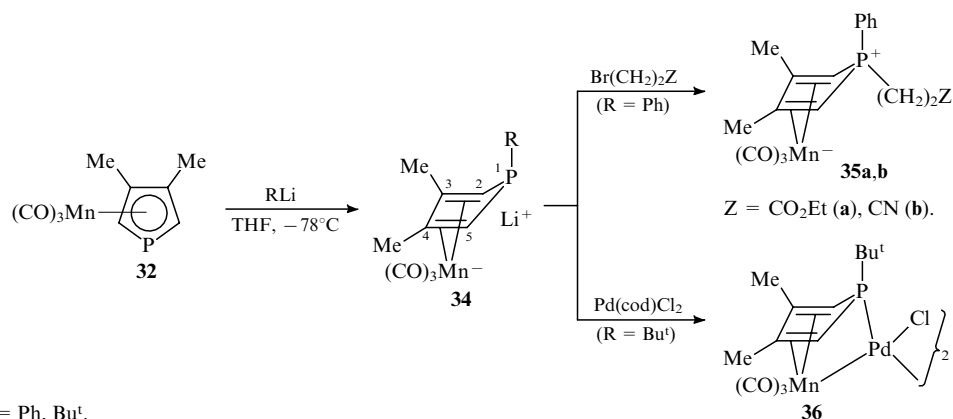
Особый интерес представляет взаимодействие фосфацимантренов с нуклеофильными реагентами. Специфические свойства фосфолильного лиганда и его отличие от циклопентадиенила проявляются в том, что комплекс **32** не вступает в реакцию металлизации под действием Bu^nLi , в то время как ЦТМ легко металлируется этим реагентом в ТГФ при -60°C . Ранее было показано,¹³¹ что в реакциях фосфацимантрена **32** с сильными нуклеофилами типа Bu^nLi , EtONa и Et_2NLi в ТГФ и даже с более слабым нуклеофилом NaCN в EtOH происходит полное разрушение комплекса с отрывом фрагмента $\text{Mn}(\text{CO})_3$. В случае Bu^nLi группа Bu^n присоединяется к атому P и получается 1-бутил-3,4-диметилфосфол, выделенный в форме фосфолсульфида при действии серы.

Предпочтительность атаки нуклеофила на атом P согласуется с данными квантово-химических расчетов, в соответствии с которыми низколежащая НСМО локализована в основном на атомах фосфора.¹³³ Согласно результатам более поздних расчетов, в случае фосфацимантренов НСМО преимущественно представляет собой антисвязывающую комбинацию p_z -орбитали атома P и d_{xz} -орбитали атома Mn , из чего следует, что атака нуклеофилов должна быть направлена по атому фосфора.¹³⁴

Реакция фосфацимантренов с нуклеофилами PhLi (см.¹³⁴) и Bu^nLi (см.¹³⁵) была исследована повторно. Было сделано предположение, что при атаке нуклеофила на атом P , возможной только с *экзо*-стороны, может происходить изменение типа координации фосфолильного лиганда атомом марганца. В исходном фосфацимантрена лиганд C_4P связан с атомом Mn по η^5 -типу, при этом связи $\text{C}-\text{C}$ в кольце C_4P и расстояния от атома Mn до атомов углерода $\text{C}(2)-\text{C}(5)$ выравнены. По-видимому, в результате присоединения нуклеофилов (R) в *экзо*-положение к атому фосфора в комплексе **32** образуется интермедиат **34**, в котором фосфолильный лиганд связан с группой $\text{Mn}(\text{CO})_3$ по η^4 -типу через две «двойные» связи $\text{C}=\text{C}$ (схема 2). Этот фрагмент изображен именно так для большей наглядности; на самом деле речь может идти лишь о небольшом изменении длин «крайних» связей $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ и $\text{C}(4)-\text{C}(5)$ по сравнению со «средней» связью $\text{C}(3)-\text{C}(4)$. При изучении реакции комплекса **32** с PhLi методом ЯМР ^{31}P установлено,¹³⁴ что действительно образуется недостаточно устойчивый для выделения интермедиат, который можно стабилизировать действием кватернизирующих реагентов типа $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{CO}_2\text{Et}$, CN) с образованием комплексов **35a,b**. Соединение **35a** охарактеризовано методом РСА; его результаты согласуются с возможным небольшим изменением типа координации: длины связей $\text{C}-\text{C}$ в фосфолильном лиганде несколько различаются, причем связи $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ (1.447 Å) и $\text{C}(4)-\text{C}(5)$ (1.449 Å) немного длиннее, чем связь $\text{C}(3)-\text{C}(4)$ (1.414 Å). Различаются также и длины связей $\text{Mn}-\text{C}$: расстояния $\text{Mn}-\text{C}(2)$ и $\text{Mn}-\text{C}(5)$ (2.150 и 2.156 Å соответственно) немного больше, чем расстояния $\text{Mn}-\text{C}(3)$ и $\text{Mn}-\text{C}(4)$ (2.099 и 2.093 Å).

В реакции с Bu^nLi также образуется охарактеризованный методом ЯМР ^{31}P интермедиат, который при действии

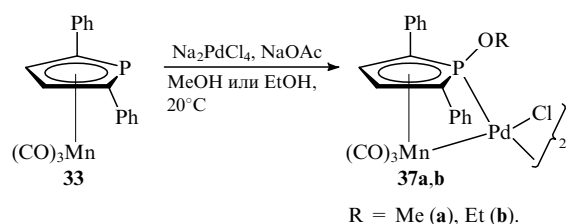
Схема 2



$\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}^t$.

$\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (cod — циклоокта-1,5-диен) превращается в стабильный димерный комплекс **36** с центральным фрагментом Pd_2Cl_2 .¹³⁵ Строение комплекса **36** подтверждено методом РСА. Реакции фосфацимантренов с соединениями Pd^{II} и Pd^0 были исследованы в работе¹³⁶.

Описанные выше синтезы проведены в две стадии. Недавно обнаружена¹³⁷ новая реакция сопряженного алкоксипалладирования, которая протекает в одну стадию в мягких условиях. При действии на 2,5-дифенилфосфацимантрен (**33**) тетрахлоропалладата натрия (Na_2PdCl_4) в присутствии основания (NaOAc) (соотношение реагентов 1 : 1 : 1) в MeOH или EtOH при комнатной температуре с высоким выходом образуются димерные комплексы **37a,b** с центральным фрагментом Pd_2Cl_2 . Строение комплексов **37a,b** установлено методом РСА.¹³⁸



Все фосфацимантрены, содержащие в кольце C_4P один заместитель в положении 2 или 3, являются планарно-хиральными, потому что со стереохимической точки зрения они аналогичны цимантрено с двумя разными заместителями, причем роль второго заместителя выполняет атом фосфора. 3,4-Диметил- и 2,5-дифенилфосфацимантрены не хиральны, так как их молекулы имеют плоскость симметрии, проходящую через атом P , атом Mn и середину связи $\text{C}(3) - \text{C}(4)$.

При кипячении энантиомерно чистого хирального 2,5-ди((-)-ментил)-1-фенилфосфола с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в ксилоле получен соответствующий хиральный 2,5-ди((-)-ментил)-фосфацимантрен $\{\eta^5\text{-CR}(\text{CH})_2\text{CRP}\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ (R — (-)-ментил).¹³⁹

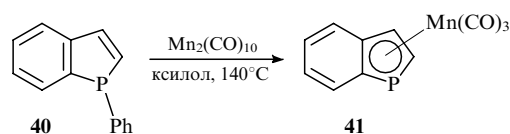
Выше отмечалось, что для 3,4-диметилфосфацимантрена не удалось провести реакцию формилирования.¹³¹ Позднее было найдено, что замещение одной группы CO у атома Mn на донорный лиганд PPh_3 значительно повышает реакционную способность фосфильного цикла в реакции электрофильного замещения. Комплекс $(\eta^5\text{-3,4-Me}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ в отличие от своего трикарбонильного аналога **32** легко вступает в реакцию формилирования по Вильсмейеру при действии POCl_3 и N -метилформанилида и с хорошим выходом образует соответствующий альдегид, из

которого при восстановлении действием LiAlH_4 получены первичный спирт и метильное производное.¹²⁹

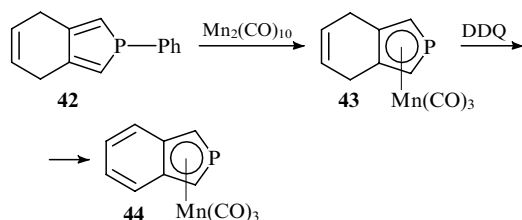
Высокая устойчивость металлоценильных ионов карбеня, в том числе ферроценил- и цимантренил-катионов, хорошо известна.^{81,140} Замена одного Cr -лиганда в ферроцене на η^5 -фосфильный лиганд не оказывает значительного влияния на способность ферроценила к стабилизации катионного центра.¹⁴¹ Восстановлением кетона $(\eta^5\text{-2-Ac-3,4-Me}_2\text{C}_4\text{HP})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**38**) получен^{127,131} вторичный спирт $(\eta^5\text{-2-MeC}^*\text{H}(\text{OH})\text{-3,4-Me}_2\text{C}_4\text{HP})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**39**). При действии на этот спирт AlCl_3 в CH_2Cl_2 (0°C , 2 ч) в присутствии достаточно активного к электрофильному замещению субстрата (анизола или ферроцена) после гидролиза выделен продукт алкилирования анизола в *para*-положение, комплекс $4\text{-MeC}^*\text{H}(\text{Q})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, или $\text{MeC}^*\text{H}(\text{Q})\text{Fc}$ в случае ферроцена (через Q обозначен фрагмент $(\eta^5\text{-3,4-Me}_2\text{C}_4\text{HP})\text{Mn}(\text{CO})_3$). При алкилировании 1,3-диметоксибензола в этих условиях (при соотношении реагентов 2 : 1) получено биспроизводное $1,3\text{-(MeO)}_2\text{-4,6-[MeC}^*\text{H}(\text{Q})]_2\text{C}_6\text{H}_2$. Появление данных продуктов показывает, что при действии AlCl_3 образуется достаточно устойчивый карбокатион $\text{MeC}^+\text{H}(\text{Q})$, т.е. остаток фосфацимантрена стабилизирует катионный центр примерно столь же эффективно, как и цимантренил.¹⁴² Как спирт **39**, так и продукты алкилирования имеют хиральный центр у α -атома C (отмечен звездочкой) и представляют собой смеси двух диастереомеров из-за наличия двух элементов хиральности — асимметрического центра у атома C^* и хиральной плоскости η^5 -фосфильного лиганда с заместителем в положении 2 (см. выше).

При восстановительном сочетании кетона **38** в присутствии TiCl_4 (3 экв.) и цинковой пыли (6 экв.) при кипячении в ТГФ (18 ч) преимущественно образуется алкен $(\text{Q})\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})(\text{Q})$ в *Z*-конфигурации в виде смеси рацемического и *мезо*-диастереомеров. При сочетании 2-бензоилфосфацимантрена¹³¹ в тех же условиях преимущественно образуется алкен в *E*-конфигурации.¹⁴³

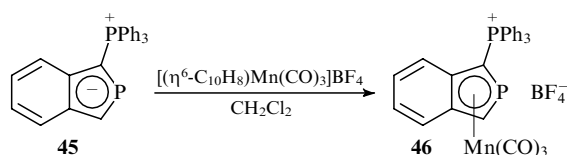
Ряд работ посвящен разработке методов синтеза бензоанелированных аналогов фосфолов и фосфацимантренов. Так, из 1-фенилбензофосфола (**40**) по обычной схеме при кипячении в ксилоле с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ получен бензофосфацимантрен (**41**).



Разработан метод получения дигидроизобензофосфола **42**, реакция которого с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ приводит к комплексу **43**; ароматизация его с помощью 2,3-дихлор-5,6-дицианобензо-1,4-хинона (DDQ) дает изобензофосфацимантрен (**44**).¹⁴⁴



При взаимодействии 1-трифенилфосфониобензо[с]-фосфолида (**45**) с катионным комплексом марганца $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ в CH_2Cl_2 (растворителе, не способном к координации) в результате замещения нафталинового лиганда получен катионный комплекс **46**.¹⁴⁵

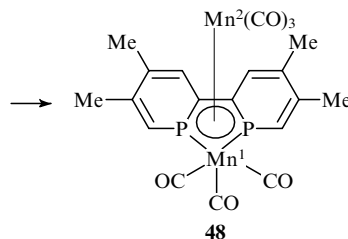
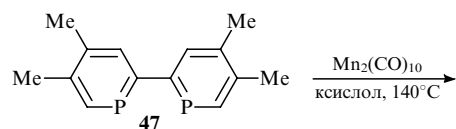


Строение комплексов **41**, **44** и **46** установлено методом РСА.

Атом фосфора в фосфацимантренах сохраняет донорные свойства, поэтому эти соединения могут выполнять роль своеобразных фосфиновых лигандов.^{127, 132} При взаимодействии карбонилхлоридов рутения с 3,4-диметилфосфацимантrenom (PCym) получены и изучены два октаэдрических комплекса: $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PCym})_2$, в котором, по данным РСА, два лиганда PCym занимают аксиальные положения, и $\text{RuCl}_2(\text{PCym})_4$, в котором четыре лиганда PCym находятся в экваториальной плоскости.¹⁴⁶

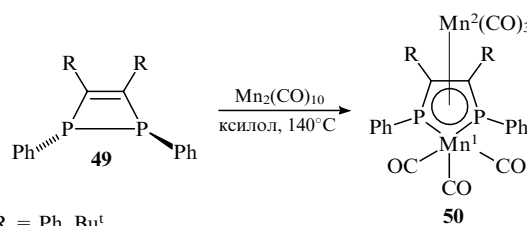
На основании принципа изолобальной эквивалентности, предложенного и развитого Хоффманом в 1982 г.,¹⁴⁷ атом фосфора можно рассматривать как изовалентный и изолобальный «строительный блок», который способен замещать в ненасыщенных гетероциклах одну или несколько групп CR (R = H, Alk, Ph). В полном соответствии с этим подходом, кроме описанных выше монофосфацимантренов, содержащих один атом P, были получены соединения, содержащие в ненасыщенном η^5 -лиганде 2, 3 и 5 атомов фосфора.

Показано,¹⁴⁸ что 2,2'-бифосфинины и 1,4-дифосфадienes могут выполнять роль 8-электронных лигандов по отношению к двум группам $\text{Mn}(\text{CO})_3$. При взаимодействии 4,4',5,5'-тетраметилбифосфинина (**47**) с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в стандартных условиях (кипение в ксилоле, 4 ч) с высоким выходом выделен комплекс **48**, в котором присутствуют два фрагмента $\text{Mn}(\text{CO})_3$, причем трициклическая система практически копланарна и центральное кольцо $\text{C}_2\text{P}_2\text{Mn}(1)$ образует плоский дифосфаманганациклопентадиенильный лиганд, координированный атомом $\text{Mn}(2)$.

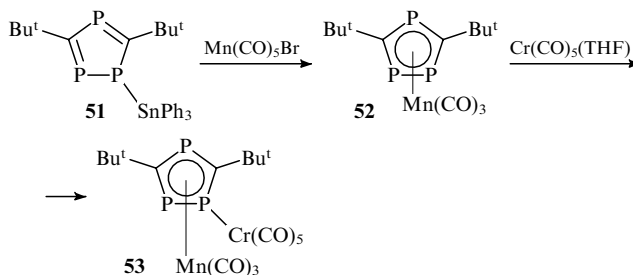


Расстояние от атома $\text{Mn}(2)$ до центра кольца $\text{C}_2\text{P}_2\text{Mn}(1)$ равно 1.855 Å, что несколько больше, чем аналогичное расстояние в ЦТМ (1.77 Å). Расстояние $\text{Mn}(1) - \text{Mn}(2)$ в комплексе **48** составляет 2.8182(5) Å.

В реакции 1,2-дигидро-1,2-дифосфетов **49** с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в тех же условиях образуются комплексы **50**, которые представляют собой открытые аналоги комплексов **48**; строение комплексов **48** и **50** установлено методом РСА.¹⁴⁸

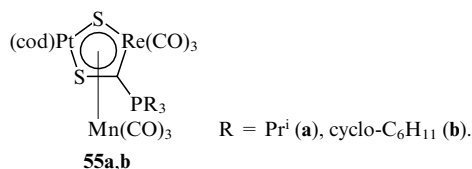


В реакции трифосфола **51**, содержащего заместитель SnPh_3 , с $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ с высоким выходом получен трифосфацимантрен **52**. Комплекс **52** диамагнитен, и его свойства очень близки к свойствам незамещенного ЦТМ (в ИК-спектре частоты групп CO смещены всего на ~17 см⁻¹). Подобно монофосфацимантренам комплекс **52** реагирует как фосфиновый лиганд и присоединяется атомом фосфора к группе $\text{Cr}(\text{CO})_5$ с образованием комплекса **53**.¹⁴⁹



Как и цимантрен, комплекс **52** легко вступает в реакции фотохимического замещения группы CO на лиганды PMe_3 и $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$.¹⁵⁰

Реакция пентафосфолида калия $((\text{cyclo-P}_5)^-\text{K}^+)$ с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ при кипячении в ДМФА приводит к изоэлектронному с ЦТМ комплексу $(\eta^5\text{-cyclo-P}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**54**), так как анион $(\text{cyclo-P}_5)^-$ изолобален циклопентадиенил-аниону. В ИК-спектре соединения **54** две полосы поглощения $\nu(\text{CO})$ при 1778 см⁻¹ (колебание типа E) и 1960 см⁻¹ (колебание типа A₁) сильно смещены в область меньших энергий по сравнению с аналогичными полосами ЦТМ (~1950 и 2025 см⁻¹).¹⁵¹ При взаимодействии соли $\text{Na}_2[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\text{S}_2\text{CPR}_3)]$ с $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ получены комплексы **55**, в которых группа $(\text{CO})_3\text{Mn}$ координирует аналог циклопентадиенил-аниона — лиганд $\eta^5\text{-(cod)PtSRe}(\text{CO})_3\text{C}(\text{PR}_3)_3$ с остовом Pt-S-Re-C-S . Комплекс **55a** охарактеризован методом РСА, причем пятичленный цикл почти плоский (наибольшее отклонение для $\text{Re}(\text{CO})_3$ составляет 0.115(3) Å).



Атом Mn связан со всеми пятью атомами цикла и расположен симметрично. Плоскость, образованная тремя атомами S фрагмента $\text{Mn}(\text{CO})_3$, почти параллельна плоскости пятичленного цикла, который можно рассматривать как диметалладитиа-аналог C_5H_5 . Частоты $\nu(\text{CO})$ в ИК-спектре комплекса **55** равны 1971 и 2002 cm^{-1} и мало отличаются от аналогичных частот для ЦТМ.¹⁵²

* * *

За последнее десятилетие кроме производных Mn и Fe получены и интенсивно исследуются фосфаметаллокомплексы как переходных, так и непереходных металлов: Ti, Zr, Ge, Sn, Pb, W, Ru, Co, Rh, Ir, Ni (см. обзоры^{153, 154}).

В данном обзоре рассмотрена только химия Cr-комплексов с фрагментом $\text{Mn}(\text{CO})_3$, что составляет лишь небольшую часть всех данных по Cr-комплексам марганца. В обзор не вошли сведения о химии продуктов замещения лигандов CO и других соединений, образующихся в реакциях с изменением лигандного окружения металла. Кроме них наибольший интерес представляют такие быстро развивающиеся области, как химия карбеновых, карбиновых, винилиденовых, кумулиениденовых, бориленовых комплексов, химия комплексов с пиразолилборатными мостиками, анионных комплексов ЦТМ и других биядерных комплексов. Отсутствует также обзорная информация о производных ЦТМ со свободнорадикальными лигандами.

Существенный интерес представляет химия фосфаметаллопентильных комплексов с другими металлами (кроме Mn и Fe), которая быстро развивается в последние 6–10 лет. Появление обзорной информации по перечисленным выше и другим разделам химии Cr-комплексов марганца представляет значительный интерес, и, по нашему мнению, это лишь вопрос времени.

Литература

- В кн. *Методы элементоорганической химии. Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Книга 2.* Наука, Москва, 1974. С. 781
- А.Г.Гинзбург. *Металлоорганическая химия. Т. 2. (Итоги науки и техники. Серия Координационная химия).* Изд-во ВИНТИ, Москва, 1990
- А.Г.Гинзбург. *Успехи химии*, **62**, 1098 (1993)
- Comprehensive Organometallic Chemistry II. Vol. 4.* (Eds E.W.Abel, F.G.A.Stone, G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1995
- Comprehensive Organometallic Chemistry III. Vol. 5.* (Eds R.H.Crabbtree, D.M.P.Mingos). Elsevier, Oxford, 2007
- C.E.Holloway, M.Melnik. *J. Organomet. Chem.*, **396**, 129 (1990)
- M.Herberhold, M.Biersack. *J. Organomet. Chem.*, **503**, 277 (1995)
- Л.И.Захаркин, В.А.Ольшеская, В.В.Гусев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 542 (1998)
- Ю.И.Ляховецкий, П.Г.Мингалев, Т.Ю.Орлова, С.О.Якушин, Ю.С.Некрасов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2046 (1994)
- Н.М.Лойм, Е.В.Гришко, Н.И.Пышнограева, Е.В.Воронцов, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 925 (1994)
- Н.М.Лойм, М.А.Кондратенко, Е.В.Гришко, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 959 (1994)
- Н.М.Лойм, Н.В.Абрамова, Р.З.Халиуллин, Ю.С.Лукашов, Е.В.Воронцов, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1045 (1998)
- Н.С.Хрущева, Н.М.Лойм, Е.В.Воронцов, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2250 (1994)
- N.S.Kruscheva, N.M.Loim, V.I.Sokolov, V.D.Makhaev. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2425 (1997)
- Н.С.Хрущева, Н.М.Лойм, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2056 (1997)
- Н.С.Хрущева, Н.М.Лойм, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 145 (2000)
- M.Prato, M.Maggini. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 519 (1998)
- Н.В.Абрамова, С.М.Пережудова, А.О.Емельянова, А.П.Плешкова, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 349 (2007)
- A.C.Fernandes, C.C.Romão, B.Royo. *J. Organomet. Chem.*, **682**, 14 (2003)
- P.A.Deck, W.F.Jackson, F.R.Fronczek. *Organometallics*, **15**, 5287 (1996)
- M.P.Thornberry, C.Sleboznick, P.A.Deck, F.R.Fronczek. *Organometallics*, **19**, 5352 (2000)
- M.P.Thornberry, C.Sleboznick, P.A.Deck, F.R.Fronczek. *Organometallics*, **20**, 920 (2001)
- P.A.Deck, B.D.McCauley, C.Sleboznick. *J. Organomet. Chem.*, **691**, 1973 (2006)
- M.Enders, G.Kohl, H.Pritzkow. *J. Organomet. Chem.*, **622**, 66 (2001)
- H.Plenio, D.Burth. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 225 (1996)
- H.Plenio, D.Burth. *Organometallics*, **15**, 1151 (1996)
- M.Stradiotto, C.M.Kozak, M.J.McGlinchey. *J. Organomet. Chem.*, **564**, 101 (1998)
- D.Wechsler, R.McDonald, M.J.Ferguson, M.Stradiotto. *Chem. Commun.*, 2446 (2004)
- D.Cipot, D.Wechsler, R.McDonald, M.J.Ferguson, M.Stradiotto. *Organometallics*, **24**, 1737 (2005)
- D.Wechsler, M.A.Rankin, R.McDonald, M.J.Ferguson, G.Schatte, M.Stradiotto. *Organometallics*, **26**, 6418 (2007)
- C.Qian, J.Guo, J.Sun, J.Chen, P.Zheng. *Inorg. Chem.*, **36**, 1286 (1997)
- M.Tamm, T.Bannenberg, K.Baum, R.Frohlich, T.Steiner, T.Meyer-Friedrichen, J.Heck. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1161 (2000)
- С.В.Кухаренко, Л.Н.Новикова, В.В.Стрелец, Н.А.Устынюк, А.И.Ярмоленко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1805 (1994)
- А.И.Ярмоленко, С.В.Кухаренко, Л.Н.Новикова, В.В.Стрелец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1347 (1995)
- А.И.Ярмоленко, С.В.Кухаренко, Л.Н.Новикова, Н.А.Устынюк, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, Т.Г.Кафтаева, Ю.Ф.Опруненко, В.В.Стрелец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 199 (1996)
- A.Decken, A.J.MacKay, M.J.Brown, F.Bottomly. *Organometallics*, **21**, 2006 (2002)
- A.Decken, S.S.Rigby, L.Girard, A.D.Bain, M.J.McGlinchey. *Organometallics*, **16**, 1308 (1997)
- R.P.Hughes, H.A.Trujillo. *Organometallics*, **15**, 286 (1996)
- L.V.Dinh, J.A.Gladysz. *Chem. Commun.*, 998 (2004)
- K.Sünkel, J.Hofmann. *Chem. Ber.*, **126**, 1791 (1993)
- K.Sünkel, U.Birk, A.Blum, W.Kempinger. *J. Organomet. Chem.*, **465**, 167 (1994)
- K.Sünkel, W.Kempinger, J.Hofmann. *J. Organomet. Chem.*, **475**, 201 (1994)
- K.Sünkel, S.Shubert, J.Hofmann. *J. Organomet. Chem.*, **541**, 199 (1997)
- K.Sünkel, A.Blum, U.Birk, W.Kempinger, S.Scheili. *Polyhedron*, **16**, 2681 (1997)
- K.Sünkel, C.Stramm, S.Scheili. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4299 (1999)
- K.Sünkel, J.Hofmann. *Organometallics*, **11**, 3923 (1992)
- K.Sünkel, C.Stramm. *Inorg. Chim. Acta*, **298**, 33 (2000)

48. K.Sünkel, U.Birk, S.Soheili, C.Stramm, R.Teuber. *J. Organomet. Chem.*, **599**, 247 (2000)
49. K.Sünkel. *Chem. Ber.*, **130**, 1721 (1997)
50. L.V.Dinh, F.Hampel, J.A.Gladysz. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 493 (2005)
51. U.H.F.Bunz, V.Enkelmann, J.Raeder. *Organometallics*, **12**, 4745 (1993)
52. S.A.Kur, M.J.Heeg, C.H.Winter. *Organometallics*, **13**, 1865 (1994)
53. L.G.Kuzmina, A.G.Ginzburg, Yu.T.Struchkov, D.N.Kursanov. *J. Organomet. Chem.*, **253**, 329 (1983)
54. U.H.F.Bunz, V.Enkelmann. *Organometallics*, **13**, 3823 (1994)
55. U.H.F.Bunz, V.Enkelmann, F.Beer. *Organometallics*, **14**, 2490 (1995)
56. S.Setayesh, U.H.F.Bunz. *Organometallics*, **15**, 5470 (1996)
57. M.P.Barrow, J.K.Cammack, M.Goebel, I.M.Wasser, K.P.C.Vollhardt, T.Drewello. *J. Organomet. Chem.*, **572**, 135 (1999)
58. S.Top, H.E.Hafa, A.Vessièrès, J.Quivy, J.Vaissermann, D.W.Hughes, M.J.McGlinchey, J.-P.Mornon, E.Thoreau, G.Jaouen. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8372 (1995)
59. B.Ferber, S.Top, G.Jaouen. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 4872 (2004)
60. B.Ferber, S.Top, A.Vessièrès, R.Welter, G.Jaouen. *Organometallics*, **25**, 5730 (2006)
61. С.Е.Любимов, В.А.Даванков, П.В.Петровский, Н.М.Лойм. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2023 (2007)
62. S.E.Lyubimov, V.A.Davankov, N.M.Loim, L.N.Popova, P.V.Petrovskii, P.M.Valetsii, K.N.Gavrilov. *J. Organomet. Chem.*, **691**, 5980 (2006)
63. В.Н.Царев, С.И.Конкин, Н.М.Лойм, Е.С.Келбышева, Л.Н.Попова, П.В.Петровский, В.А.Даванков, К.Н.Гаврилов. *Коорд. химия*, **33**, 668 (2007)
64. K.N.Gavrilov, V.N.Tsarev, S.I.Konkin, N.M.Loim, P.V.Petrovskii, E.S.Kelbysheva, A.A.Korlyukov, M.Yu.Antipin, V.A.Davankov. *Tetrahedron: Asymmetry*, **16**, 3234 (2005)
65. S.Kudis, G.Helmchen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 3047 (1998)
66. T.D.Weiß, G.Helmchen, U.Kazmaier. *Chem. Commun.*, 1270 (2002)
67. E.J.Bergner, G.Helmchen. *Eur. J. Org. Chem.*, 419 (2000)
68. S.U.Son, K.H.Park, S.J.Lee, Y.K.Chung, D.A.Sweigart. *Chem. Commun.*, 1290 (2001)
69. J.H.Lee, S.U.Son, Y.K.Chung. *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 2109 (2003)
70. O.Delacroix, J.A.Gladysz. *Chem. Commun.*, 665 (2003)
71. T.T.To, C.B.Duke III, C.S.Junker, C.M.O'Brien, C.R.Ross II, C.E.Barnes, C.E.Webster, T.J.Burkey. *Organometallics*, **27**, 289 (2008)
72. C.B.Duke III, T.T.To, C.R.Ross, T.J.Burkey. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **63**, M1848 (2007)
73. M.Hromadová, M.Salmain, R.Sokolová, L.Pospíšil, G.Jaouen. *J. Organomet. Chem.*, **668**, 17 (2003)
74. M.Salmain, G.Jaouen, J.Fiedler, R.Sokolová, L.Pospíšil. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **66**, 155 (2001)
75. J.P.Djukic, C.Michon, D.Heiser, N.Kyritsakas-Gruber, A.de Cian, K.H.Dotz, M.Pfeffer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2107 (2004)
76. А.А.Пасынский, И.В.Скабицкий, Ю.В.Торубаев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1508 (2005)
77. H.Plenio, A.Warnecke. *Organometallics*, **15**, 5066 (1996)
78. H.Braunschweig, M.Kraft, S.Schwarz, F.Seeler, S.Stellwag. *Inorg. Chem.*, **45**, 5275 (2006)
79. K.Kunz, H.Vitze, M.Bolte, H.-W.Lerner, M.Wagner. *Organometallics*, **26**, 4663 (2007)
80. U.D.Eckensberger, K.Kunz, M.Bolte, H.-W.Lerner, M.Wagner. *Organometallics*, **27**, 764 (2008)
81. M.A.O.Volland, S.Kudis, G.Helmchen, I.Hyla-Kryspin, F.Rominger, R.Gleiter. *Organometallics*, **20**, 227 (2001)
82. A.Appel, F.Jäkle, T.Priermeier, R.Schmid, M.Wagner. *Organometallics*, **15**, 1188 (1996)
83. M.Scheibitz, M.Bolte, J.W.Bats, H.W.Lerner, I.Nowik, R.H.Herber, A.Krapp, M.Lein, M.C.Holthausen, M.Wagner. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 584 (2005)
84. S.L.Guo, J.W.Bats, M.Bolte, M.Wagner. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3572 (2001)
85. A.H.Ilkhechi, S.L.Guo, M.Bolte. *Dalton Trans.*, 2303 (2003)
86. J.C.Röder, F.Meyer, R.F.Winter, E.Kaifer. *J. Organomet. Chem.*, **641**, 113 (2002)
87. J.C.Röder, F.Meyer, E.Kaifer. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2304 (2002)
88. J.C.Röder, F.Meyer, I.Hyla-Kryspin, R.F.Winter, E.Kaifer. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 2636 (2003)
89. T.Sheng, S.Deichert, A.C.Stüchl, F.Meyer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1293 (2005)
90. H.Zhang, S.Deichert, J.Maurer, M.Linseis, R.F.Winter, F.Meyer. *J. Organomet. Chem.*, **692**, 2956 (2007)
91. H.Zhang, S.Deichert, M.Linseis, R.F.Winter, F.Meyer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4679 (2007)
92. T.Sheng, S.Deichert, I.Hyla-Kryspin, R.F.Winter, F.Meyer. *Inorg. Chem.*, **44**, 3863 (2005)
93. K.Ma, M.Scheibitz, S.Scholz, M.Wagner. *J. Organomet. Chem.*, **652**, 11 (2002)
94. S.Top, E.B.Kaloun, G.Jaouen. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 736 (2000)
95. S.Top, E.B.Kaloun, S.Toppi, A.Herrbach, M.J.McGlinchey, G.Jaouen. *Organometallics*, **20**, 4554 (2001)
96. J.Bitta, S.Fassbender, G.Reiss, W.Frank, C.Ganter. *Organometallics*, **24**, 5176 (2005)
97. J.Chen, X.Fang, Z.Bajko, J.W.Kampf, A.J.Ashe III. *Organometallics*, **23**, 5088 (2004)
98. M.Hata, J.A.Kautz, X.L.Lu, T.D.McGrath, F.G.F.Stone. *Organometallics*, **23**, 3590 (2004)
99. X.Zhang, Q.-S.Li, Y.Xie, R.B.King, H.F.Schaefer III. *Organometallics*, **27**, 61 (2008)
100. L.F.Veiros. *Organometallics*, **19**, 3127 (2000)
101. E.Bencze, J.Mink, C.Németh, W.A.Herrmann, B.V.Lokshin, F.E.Kühn. *J. Organomet. Chem.*, **642**, 246 (2002)
102. C.Amatore, B.Godin, A.Jutand, B.Ferber, S.Top, G.Jaouen. *Organometallics*, **26**, 3887 (2007)
103. L.Busetto, M.C.Cassani, V.Zanotti, V.G.Albano, P.Sabatino. *Organometallics*, **20**, 282 (2001)
104. H.K.Gupta, N.Reginato, F.O.Ogini, S.Brydges, M.J.McGlinchey. *Can. J. Chem.*, **80**, 1546 (2002)
105. E.J.Watson, K.L.Virkaitis, H.Li, A.J.Nowak, J.S.D'Acchioli, K.Yu, G.B.Carpenter, Y.K.Chung, D.A.Sweigart. *Chem. Commun.*, 457 (2001)
106. R.F.Kovar, M.D.Rausch. *J. Org. Chem.*, **38**, 1918 (1973)
107. W.A.Herrmann, D.Andrejowski, E.Herdtschek. *J. Organomet. Chem.*, **319**, 183 (1987)
108. А.Г.Гинзбург, С.В.Супрунович, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2017 (1995)
109. С.В.Супрунович, А.Г.Гинзбург, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 971 (1996)
110. A.G.Ginzburg, S.V.Suprunovich, F.M.Dolgushin, A.I.Yanovsky, E.V.Vorontsov, V.I.Sokolov. *J. Organomet. Chem.*, **536–537**, 165 (1997)
111. С.В.Супрунович, Н.М.Лойм, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский, А.Г.Гинзбург, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 158 (1997)
112. А.Г.Гинзбург, С.В.Супрунович, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1755 (1999)
113. А.Г.Гинзбург, С.В.Супрунович, Е.В.Воронцов, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 974 (1996)
114. С.В.Супрунович, Е.В.Воронцов, А.Г.Гинзбург. *Изв. АН. Сер. хим.*, 163 (1997)
115. С.В.Супрунович, А.Г.Гинзбург, Е.В.Воронцов, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 587 (1997)

116. Т.В.Магдесиева, С.В.Милованов, Т.Ю.Орлова, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 362 (1995)
117. Т.Ю.Орлова, Ю.С.Некрасов, П.В.Петровский, М.Г.Езерницкая, Б.В.Локшин, М.Х.Миначева, Л.А.Стрункина, О.Л.Лепендина, Т.В.Магдесиева, С.В.Милованов, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1055 (1997)
118. Т.Ю.Орлова, Ю.С.Некрасов, П.В.Петровский, М.Г.Езерницкая, З.А.Старикова, А.И.Яновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2056 (1998)
119. Т.Ю.Орлова, Ю.С.Некрасов, П.В.Петровский, М.Г.Езерницкая. *Изв. АН. Сер. хим.*, 393 (2003)
120. П.В.Петровский, М.Г.Езерницкая. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1860 (2004)
121. Т.Ю.Орлова, В.Н.Сеткина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1367 (1994)
122. Т.В.Магдесиева, О.М.Никитин, М.Г.Езерницкая, Т.Ю.Орлова, А.Г.Гинзбург, Ю.С.Некрасов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 761 (2006)
123. Т.Ю.Орлова, Ю.С.Некрасов, П.В.Петровский, М.Г.Езерницкая, З.А.Старикова, О.Л.Лепендина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 60 (2008)
124. М.Г.Езерницкая, Б.В.Локшин, Т.Ю.Орлова, В.Н.Сеткина, Н.Чезаро. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1948 (1994)
125. М.Г.Езерницкая, Б.В.Локшин, Т.Ю.Орлова, В.Н.Сеткина, В.И.Шильников, Н.Чезаро. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1952 (1994)
126. A.Breque, F.Mathey, P.Savignac. *Synthesis*, 983 (1981)
127. A.Breque, F.Mathey, C.Santini. *J. Organomet. Chem.*, **165**, 129 (1979)
128. F.Nief, F.Mathey, L.Ricard, F.Robert. *Organometallics*, **7**, 921 (1988)
129. B.Deschamps, L.Ricard, F.Mathey. *Organometallics*, **18**, 5688 (1999)
130. A.Breque, F.Mathey. *J. Organomet. Chem.*, **144**, C9 (1978)
131. F.Mathey, A.Mitschler, R.Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5748 (1978)
132. А.Г.Гинзбург, А.С.Бацанов, Ю.Т.Стручков. *Металлоорг. химия*, **4**, 854 (1991)
133. C.Guimon, G.Pfister-Guillouzo, F.Mathey. *Nouv. J. Chem.*, **3**, 725 (1979)
134. B.Deschamps, P.Toullec, L.Ricard, F.Mathey. *J. Organomet. Chem.*, **634**, 131 (2001)
135. B.Deschamps, L.Ricard, F.Mathey. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 4647 (2004)
136. L.Brunet, F.Mercier, L.Ricard, F.Mathey. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 742 (1994)
137. А.Г.Гинзбург, В.В.Башилов, Ф.М.Долгушин, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1195 (2008)
138. A.G.Ginzburg, V.V.Bashilov, F.M.Dolgushin, A.F.Smol'yakov, A.S.Peregudov, V.I.Sokolov. *J. Organomet. Chem.*, **694**, 72 (2009)
139. M.Ogasawara, K.Yoshida, T.Hayashi. *Organometallics*, **20**, 1014 (2001)
140. А.А.Коридзе. *Успехи химии*, **55**, 277 (1986)
141. L.Brassat, B.Ganter, C.Ganter. *Chem. – Eur. J.*, **4**, 2148 (1998)
142. P.Toullec, L.Ricard, F.Mathey. *Organometallics*, **22**, 1340 (2003)
143. P.Toullec, L.Ricard, F.Mathey. *Organometallics*, **21**, 2635 (2002)
144. A.Decken, F.Bottomley, B.E.Wilkins, E.D.Gill. *Organometallics*, **23**, 3683 (2004)
145. D.Gudat, B.Lewall, M.Nieger, I.Detmer, L.Szarvas, P.Saarenketo, G.Marconi. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 661 (2003)
146. L.Brunet, F.Mercier, L.Ricard, F.Mathey. *Polyhedron*, **13**, 2555 (1994)
147. R.Hoffmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 711 (1982)
148. P.Le Floch, N.Maigrot, L.Ricard, C.Charrier, F.Mathey. *Inorg. Chem.*, **34**, 5070 (1995)
149. T.Clark, A.Elvers, F.W.Heinemann, M.Hennemann, M.Zeller, U.Zenneck. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 2087 (2000)
150. F.W.Heinemann, H.Pritzkow, M.Zeller, U.Zenneck. *Organometallics*, **20**, 2905 (2001)
151. M.Baudler, T.Etzbach. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 580 (1991)
152. D.Miguel, D.Morales, V.Riera, S.García-Granda. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3034 (2002)
153. F.Mathey. *J. Organomet. Chem.*, **646**, 15 (2002)
154. D.Carmichel, F.Mathey. *Top. Curr. Chem.*, **220**, 27 (2002)

THE CHEMISTRY OF CYMANTRENE

A.G.Ginzburg

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135–5085*

New data on the synthesis and properties of cyclopentadienyltricarbonylmanganese (cymantrene) derivatives are considered.

Bibliography — 154 references.

Received 22nd October 2008