

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

УТЕГЕНОВ КАМИЛЬ ИРКЕНОВИЧ

**РЕАКЦИИ ВИНИЛИДЕНОВЫХ И КАРБИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
МАРГАНЦА И РЕНИЯ С ФОСФОРНЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ**

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Лаборатории металлоорганических соединений № 101 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель:

Устынюк Николай Александрович, доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник Лаборатории металлоорганических соединений № 101 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

СОДЕРЖАНИЕ

I. ВВЕДЕНИЕ	6
II. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
II.1. Реакции карбеновых комплексов переходных металлов с Р-нуклеофилами	12
II.1.1. Реакции алкил- и арилкарбеновых комплексов с Р-нуклеофилами.....	12
II.1.2. Реакции алкенил- и алкинилкарбеновых комплексов с Р-нуклеофилами	28
II.2. Реакции винилиденовых комплексов с фосфорными нуклеофилами	34
II.3. Реакции алленилиденовых комплексов с фосфорными нуклеофилами	42
II.4. Заключительные замечания	49
III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	52
III.1. Синтез исходных соединений	52
III.1.1. Синтез алленилиденовых комплексов марганца	52
III.1.2. Синтез фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения	55
III.1.3. Синтез σ -алкинильных комплексов железа	58
III.2. Реакции винилиденовых и алленилиденовых комплексов марганца и рения с фосфорными нуклеофилами	59
III.2.1. Реакции винилиденовых комплексов Mn и Re с третичными фосфинами	59
III.2.2. Аддукты алленилиденовых комплексов Mn с третичными фосфинами	63
III.2.3. Реакции винилиденовых комплексов Mn и Re с Р-OR нуклеофилами ..	68
III.2.3.1. Реакции винилиденового комплекса Mn с Р-OR нуклеофилами....	68
III.2.3.2 Аддукты винилиденового комплекса Re и Р-OR нуклеофилов.....	70
III.2.3.3. Превращение квазифосфониевых рениевых аддуктов в фосфорилалкеновые комплексы	72
III.2.4. Реакции винилиденовых комплексов Mn и Re с гидрофосфорильными соединениями	80
III.2.4.1. Реакции с $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$ и HP(O)Ph_2	82
III.2.4.2. Реакции с дифенилфосфинсульфидом	84
III.2.4.3. Реакции с диэтилфосфитом	86

III.2.4.4. Теоретический анализ реакций винилиденового комплекса марганца с HP(O)Me_2 и HP(O)(OMe)_2	88
III.2.4.5. Общие закономерности реакций винилиденовых комплексов с гидрофосфорильными соединениями	91
III.2.4.6. Взаимодействие $\text{Cp(CO)}_2\text{Mn}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$ с $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$	93
III.3. Реакции карбиновых комплексов Mn и Re с фосфинами	95
III.3.1. Реакции карбиновых комплексов Mn и Re с третичными фосфинами ...	98
III.3.1.1. Синтез фосфониокарбеновых комплексов	98
III.3.1.2. Фосфониокарбен-олефиновая перегруппировка	104
III.3.1.3. Теоретический анализ карбен-олефиновой перегруппировки	111
III.3.2. Реакции карбиновых комплексов Mn с вторичными фосфинами	115
III.3.2.1. Реакции $[\text{Cp(CO)}_2\text{Mn}^+\equiv\text{C-Me}]\text{BCl}_4^-$ с HPh_2 и HPCu_2	115
III.3.2.2. Реакции $[\text{Cp(CO)}_2\text{Mn}^+\equiv\text{C-Ph}]\text{BPh}_4^-$ с HPh_2 и HPCu_2	120
III.3.2.3. Деметаллирование κ^1 -дифосфиновых комплексов	123
III.3.2.4. Синтез биядерных κ^1, κ^1 -дифосфиновых комплексов	129
III.3.3. Реакции карбиновых комплексов Mn и Re с дифосфинами ряда dppm	132
III.4. Винилиденовые, алленилиденовые и алкинильные комплексы как катализаторы восстановления протона до молекулярного водорода	141
III.4.1. Предпосылки для поиска каталитических систем электрохимического восстановления протона на основе металлакумуленовых и σ -этинильных комплексов переходных металлов	141
III.4.2. Электрохимическое исследование металлакумуленовых и σ -этинильных соединений в кислых средах	145
III.4.2.1. $\text{Cp(CO)(Ph}_3\text{P)Mn=C=C(H)Ph}$ и $\text{Cp(CO)}_2\text{Mn=C=C=CPh}_2$. Первые примеры электрохимического катализа восстановления протонов	145
III.4.2.2. Электрохимическое исследование $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re=C=CHPh}$	151
III.4.2.3. Электрохимическое исследование фенилацетилидных комплексов железа	153
III.4.2.4. Электрохимические исследования $\text{Cp(CO)}_2\text{Mn=C=NR}$	156

III.4.2.5. Сравнительный анализ эффективности комплексов Mn, Fe и Re как катализаторов электрохимического восстановления протона.....	157
IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	160
V. ВЫВОДЫ	254
VI. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	256
VII. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	260
VIII. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	291

I. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Интенсивное развитие химии винилиденовых комплексов $[M]=C=CR_2$ началось в середине 1970-х гг. после открытия в ИНЭОС РАН Антоновой А.Б. превращения фенилацетиленового комплекса $Cp(CO)_2Mn(\eta^2-PhC\equiv CH)$ в фенилвинилиденовый $Cp(CO)_2Mn=C=C(H)Ph$. Уникальной особенностью винилиденовых комплексов является высокая селективность по отношению к процессам нуклеофильного и электрофильного присоединения, протекающим по атомам C_α и C_β соответственно. Для органического синтеза важным следствием первого из этих процессов являются каталитические реакции селективного присоединения нуклеофилов (вода, спирты, соли кислот, азотные и серные нуклеофилы) к концевым алкинам, в которых винилиденовые комплексы являются ключевыми интермедиатами. В алленилиденовых комплексах $[M]=C=C=CR_2$ нуклеофильное присоединение может протекать по C_α - и C_γ -атомам, что создает дополнительные возможности для их использования в тонком органическом синтезе и катализе. Нуклеофильное присоединение к винилиденовым, алленилиденовым и карбиновым комплексам является надежным методом образования связей углерод-гетероатом и его приложение к фосфорорганическим нуклеофилам актуально.

К началу настоящей работы были описаны процессы протонирования винилиденовых комплексов $L_nM=C=C(H)R$ в карбиновые катионы $[L_nM\equiv C-CH_2R]^+$ и обратные переходы при восстановлении последних. Предполагалось, что одновременное осуществление обоих процессов в электрохимической ячейке в кислой среде сделает возможным запуск каталитического цикла восстановления протона до атома водорода с участием протонированных форм η^1 - σ , π -комплексов в качестве ключевых интермедиатов. Поиск таких феноменологически новых процессов электрохимического восстановления протона актуален.

Степень разработанности темы исследования. В литературе присоединение фосфорного нуклеофила к карбеновому центру описано для карбеновых комплексов Фишерского типа, но в существенно меньшей степени

для винилиденовых и алленилиденовых комплексов. В применении же к кислородсодержащим Р-донорам (гидрофосфорильные соединения, фосфиниты, фосфониты, фосфиты) такие реакции были известны на единичных примерах и их закономерности подробно не изучались. Аналогично, сообщалось о двойном присоединении третичных фосфинов к карбиновым комплексам, но для вторичных фосфинов такие реакции не изучались.

Целью работы являлось изучение реакций винилиденовых комплексов марганца и рения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$), дифенилалленилиденового $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ и карбиновых комплексов марганца $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{R}]\text{X}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}, \text{X} = \text{BCl}_4, \text{BPh}_4, \text{BF}_4$) с фосфорными нуклеофилами для разработки синтетических подходов к новым Р-замещенным алкеновым, дифосфиновым и кетеновым комплексам, а также выявление способности σ -этинильных, винилиденовых, алленилиденовых комплексов катализировать процессы «лиганд-центрированного» электрохимического восстановления протонов, в которых ключевыми стадиями являются образование и расщепление связей $\text{C}_\beta\text{-H}$, сопряженных с кратной связью металл-углерод. В соответствии с целями решали следующие **задачи**: 1) разработка методик синтеза винилиденовых, алленилиденовых комплексов марганца и рения; 2) изучение механизма реакций винилиденовых комплексов с гидрофосфорильными соединениями и Р-OR-нуклеофилами; 3) установление структуры продуктов реакций карбиновых комплексов с третичными и вторичными фосфинами; 4) электрохимическое исследование этинильных, винилиденовых и алленилиденовых комплексов.

Научная новизна. Найдены новые реакции фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$) с гидрофосфорильными соединениями $\text{HP}(\text{E})\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{арил}, \text{алкоксил}; \text{E} = \text{O}, \text{S}$), стереоселективно приводящие к η^2 -(E)-фосфорилалкеновым комплексам $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2\text{-(E)-H}[\text{R}_2(\text{E})\text{P}]\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$.

Предложен новый подход к синтезу дифосфинов dppm-ряда $\text{R}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{PR}'_2$, основанный на реакции карбинового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{Me}]\text{BCl}_4$ с двумя

молекулами вторичного фосфина ($\text{HPR}_2/\text{HPR}'_2$) и последующем деме­таллировании образующихся κ^1 -дифосфиновых комплексов марганца $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPR}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PR}'_2$.

На примере алленилиденового комплекса марганца $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$, винилиденового комплекса рения $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ и σ -алкинильного комплекса железа $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ показана возможность «лиганд-центрированного» катализа электрохимического восстановления протона до молекулярного водорода.

Теоретическая значимость. Найдены новые реакции винилиденовых комплексов с гидрофосфорильными соединениями и изучен их механизм, что позволяет глубже понять закономерности каталитического гидрофосфорилирования концевых алкинов.

Практическая значимость состоит в разработке методик синтеза винилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) из легко доступных исходных реагентов: ЦТМ, ЦТР, бензиллития и хлористого ацетила, позволяющих получать эти соединения в граммовых количествах и с высокими выходами, а также методики синтеза κ^1 -дифосфинометановых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPR}^1_2\text{CH}(\text{Me})\text{PR}^2_2$.

Методология и методы диссертационного исследования. Выбор методов для решения задач диссертационного исследования основан на анализе известных данных по синтезу и реакционной способности карбиновых, винилиденовых и алленилиденовых комплексов, а также на укоренившихся представлениях об их электронном строении. За ходом реакций наблюдали методом ИК-спектроскопии, строение продуктов реакции определяли с помощью элементного анализа и спектроскопических методов, включая спектроскопию ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ИК-спектроскопию и масс-спектрометрию. Строение ключевых соединений подтверждали методом РСА. Анализ реакционных маршрутов проводили методом функционала плотности.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Реакции винилиденовых комплексов марганца и рения с P-OR нуклеофилами (фосфиты, фосфиниты, фосфониты) и гидрофосфорильными соединениями $HP(E)R_2$ (R = арил, алкоксил; E = O, S).
2. Реакции карбиновых комплексов марганца и рения с третичными и вторичными фосфинами.
3. Карбен-олефиновая перегруппировка на примере превращения фосфониокарбеновых комплексов марганца в фосфониоолефиновые изомеры.
4. Синтез κ^1 -дифосфиновых комплексов марганца и декоординация дифосфинового лиганда для получения индивидуальных дифосфинов dppm-ряда.
5. Катализ электрохимического восстановления протона с участием карбиновых $[Cr(CO)_2Mn^+\equiv C-C(H)=CPh_2]BF_4^-$, $[Cr^*(CO)_2Re^+\equiv C-CH_2Ph]BF_4^-$ и винилиденового $[Cr(CO)(Ph_3P)Fe^+=C=C(H)Ph]BF_4^-$ комплексов в качестве ключевых интермедиатов.

Личный вклад автора. Автор работы непосредственно участвовал во всех этапах диссертационного исследования, включая постановку задач, анализ литературы, проведение экспериментов, интерпретацию, обсуждение результатов исследования, а также их апробацию и подготовку к публикации.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности методов определения состава и строения получаемых органических соединений и комплексов на сертифицированном оборудовании. Достоверность синтетических методик подтверждалась их воспроизводимостью.

Публикации. Результаты работы изложены в 16 публикациях, из них 8 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов.

Апробация результатов. Результаты работы представлены в виде докладов на Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Нижний Новгород, 2008), Всероссийской конференции «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений» (Москва, 2009), 19-й конференции EuCHEMS по металлоорганической химии (EuCOMS, Тулуза,

Франция, 2011), Международном симпозиуме «Современные тенденции в металлоорганической химии и катализе» (Москва, 2013), Всероссийской конференции с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров – 2024» (Москва, 2024).

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 293 страницах машинописного текста. Работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов; включает 159 схем, 4 таблицы и 46 рисунков. Список литературы содержит 282 наименования.

Автор выражает признательность научному руководителю – профессору, д.х.н. Устынюку Н.А., д.х.н. Кривых В.В., сотрудникам Национального центра научных исследований Франции Валяеву Д.А. и Люгану Н., а также благодарит сотрудников ИНЭОС РАН – к.х.н. Семейкина О.В., к.х.н. Тайц Е.С., к.х.н. Езерницкую М.Г., к.х.н. Чамкина А.А. и к.х.н. Зарубина Д.Н.

II. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Химия комплексов с кратной связью метал-углерод начала свое развитие более полувека назад, когда Э. О. Фишер и Маасбол сообщили о синтезе метоксикарбенового комплекса W [1], а немного позже были получены комплексы Cr, Mo и W с тройной связью $M\equiv C$ [2]. В последующем существенный вклад в эту область внесли работы группы Шрока, впервые получившего комплекс с метиленовым лигандом [3] и целый ряд алкилиденовых [4-6] и алкилидиновых комплексов [7,8] переходных металлов (ПМ) в высокой степени окисления. К настоящему времени карбеновые комплексы известны практически для всех ПМ, опубликованы монографии и обзоры по карбеновым комплексам [9-12], их применению в катализе [13,14] и органическом синтезе [15,16].

Различают катионные или нейтральные комплексы с электрофильным карбеновым атомом – комплексы Фишера, ведущие себя подобно карбокатионам, координированным с атомом переходного металла, и вступающие в реакции с нуклеофилами, и нейтральные карбеновые комплексы Шрока с нуклеофильным карбеновым лигандом, реагирующие с электрофильными реагентами подобно илладам. Известны и пока немногочисленные амфифильные соединения (см., например [17,18]) промежуточного типа между комплексами Фишера и Шрока.

В данном обзоре рассмотрены реакции присоединения R-нуклеофилов, главным образом, к карбеновым комплексам Фишера и металлакумуленовым комплексам. Маршруты реакций карбеновых комплексов с нуклеофилами обсуждались уже на начальной стадии их исследования [19-21]. При изучении реакций $(CO)_5Cr=C(R)OMe$ Фишер заключил, что присоединение сильных нуклеофилов сопровождается изменением гибридизации карбенового атома с sp^2 на sp^3 и образованием σ -связи между атомом металла и карбеновым углеродом. Получающиеся аддукты могут быть выделены либо испытывают вторичные превращения (перегруппировки, разрыв связи Cr-C или C-O). Другим направлением атаки нуклеофила является диссоциативное замещение карбонильного лиганда с образованием соответствующих замещенных карбеновых комплексов (схема II.1).

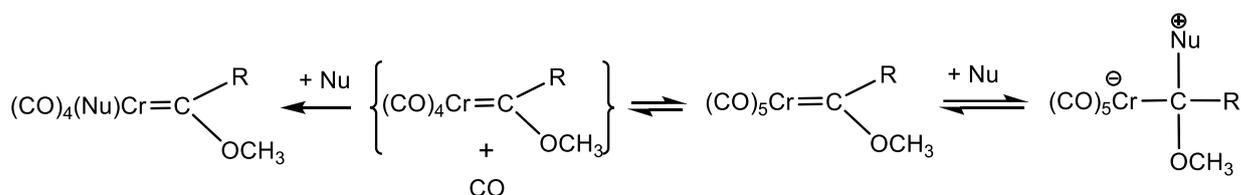


Схема II.1

В последующих разделах подробно рассмотрены реакции карбеновых, алкенил- и алкинилкарбеновых, винилиденных и алленилиденных комплексов переходных металлов (ПМ) с фосфорными нуклеофилами. Будут затронуты и реакции присоединения As-, Sb- и Bi-нуклеофилов в тех случаях, когда они изучались наряду с реакциями фосфорных аналогов.

II.1. Реакции карбеновых комплексов переходных металлов с Р-нуклеофилами

Можно выделить несколько общих направлений взаимодействия карбеновых комплексов переходных металлов с фосфорными нуклеофилами:

- 1) присоединение Р-нуклеофила к α-карбеновому атому; получающиеся аддукты можно выделить в индивидуальном виде либо испытывают дальнейшие превращения в зависимости от природы заместителей при атоме фосфора.
- 2) присоединение Р-нуклеофила к γ-углеродному атому в случае алленилиденных, а также алкенил- и алкинилкарбеновых комплексов.
- 3) внутримолекулярные сочетания карбенового и фосфорного лигандов;
- 4) замещение карбенового лиганда на фосфиновый;
- 5) замещение вспомогательных лигандов в координационной сфере металла, в том числе индуцируемое Р-нуклеофилом сочетание других лигандов.

В данном обзоре рассмотрены, главным образом, первые 4 случая, поскольку известно много примеров лигандного обмена в координационной сфере металла и такие примеры рассмотрены только, когда замещение на фосфорный лиганд индуцирует превращения карбенового лиганда или протекает конкурентно присоединению по карбеновому атому.

II.1.1. Реакции алкил- и арилкарбеновых комплексов с Р-нуклеофилами

Первые работы по указанным в заголовке реакциям выполнены Э.О. Фишером и сотр., которые показали, что в отличие от реакции фенилкарбенового

комплекса хрома $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ с первичными аминами, приводящей к аминокарбеновым комплексам $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NHR})\text{Ph}$ [22], направление реакции с третичными фосфинами зависит от условий реакции (схема II.2). Так, присоединение фосфинов к метилкарбеновому комплексу $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ (**1**) является равновесной реакцией и понижение температуры сдвигает равновесие в сторону цвиттер-ионных аддуктов $(\text{CO})_5\text{Cr}^--\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)(\text{OMe})\text{Me}$ (**2a,б**) [23]. При УФ-облучении этих аддуктов происходит замена CO-лиганда из *цис*-положения на фосфиновый с образованием *цис*- $(\text{CO})_4(\text{R}_3\text{P})\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ (*цис*-**3a,б**). При отогревании их растворов происходит изомеризация до установления равновесия между *цис*- и *транс*-изомерами **3a,б**, разделяющимися хроматографией на SiO_2 . Такое же равновесие достигалось при нагревании смеси карбенового комплекса и фосфина до 60–80°C в гексане, бензоле, толуоле или метилциклогексане [24,25].

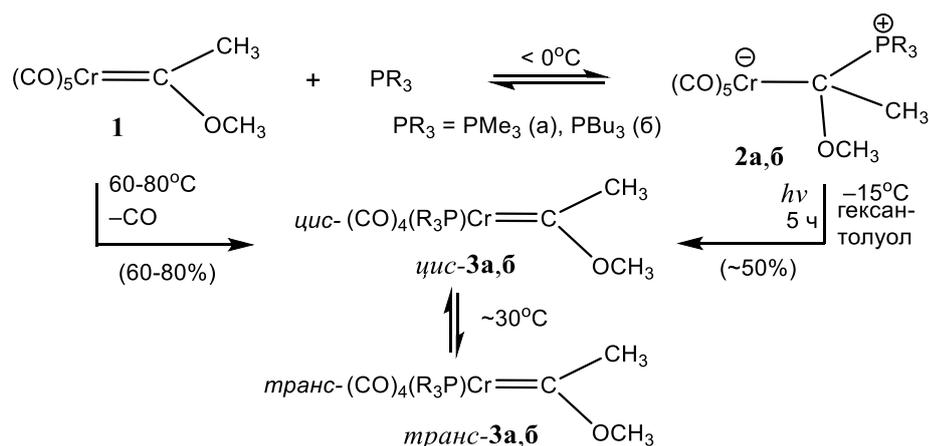


Схема II.2

В этой же группе [26,27] из карбеновых комплексов $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ (**4**) и $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{EMe})\text{Me}$ ($\text{E} = \text{O}$ **5**; $\text{E} = \text{S}$ **6**) в реакциях с фосфинами PMe_2H (а), PMe_3 (б), PEt_3 (в), PBu^n_3 (г) в пентане получены цвиттер-ионные комплексы хрома $(\text{CO})_5\text{Cr}^--\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)(\text{OMe})\text{Ph}$ (**7a-в**) и вольфрама $(\text{CO})_5\text{W}^--\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)(\text{OMe})\text{Me}$ (**8a,б**), $(\text{CO})_5\text{W}^--\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)(\text{SMe})\text{Me}$ (**9б,г**). Аддукт с диметилфосфином

$(\text{CO})_5\text{Cr}^--\text{C}(\text{P}^+\text{Me}_2\text{H})(\text{OCH}_3)\text{Ph}$ (**7a**) при растворении в ацетоне превращался в комплекс $(\text{CO})_5\text{CrPMe}_2\text{CH}(\text{OMe})\text{Ph}$ (**10**) (схема II.3). Авторы не обсуждают

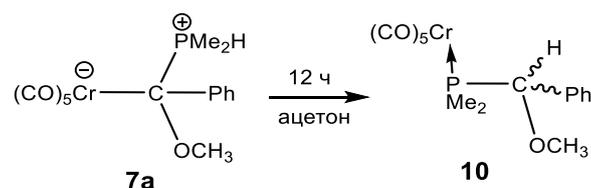


Схема II.3

механизм этой изомеризации, формально она является результатом Р,С-переноса протона и С,Р-сдвига металлофрагмента.

Х. Фишер и сотр. [28] показали, что при низких температурах происходит обратимое присоединение фосфина PR_3 ($PR_3 = P Bu_3, PEt_2Ph, PPr^i_3$) к карбеновому атому в комплексах хрома $(CO)_5Cr=C(OMe)Me$ (**1**) и вольфрама $(CO)_5W=C(OMe)Me$ (**5**). С привлечением спектроскопических методов определены константы равновесия и показана их зависимость от температуры, растворителя, природы фосфина и атома металла. Наиболее склонны к диссоциации аддукты со стерически нагруженными фосфинами ($P^iPr_3 > PEt_2Ph > P Bu_3$). На примере $P Bu_3$ -аддуктов $(CO)_5W^-C(^+P Bu_3)(OMe)Me$ (**8г**) и $(CO)_5Cr^-C(^+P Bu_3)(OMe)Me$ (**2б**) показано, что устойчивость аддуктов повышается с увеличением радиуса атома металла. Во всех случаях повышение температуры способствовало диссоциации на исходные компоненты.

Те же авторы исследовали реакции $P Bu_3$ с арилкарбеновыми комплексами $(CO)_5W=C(OMe)(n-C_6H_4R)$ ($R = OMe$ (**11а**), Me (**11б**), H (**11в**), Br (**11г**), CF_3 (**11д**)) при низкой температуре (схема II.4) и показали, что равновесие присоединение-диссоциация зависит не только от температуры, но и от природы заместителя в *пара*-положении арильной группы [29].

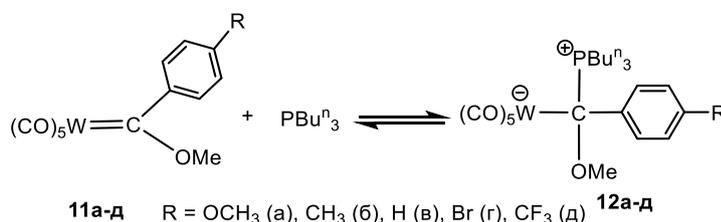


Схема II.4

Абсолютные значения ΔG и ΔH для

реакции присоединения, а также константа равновесия повышаются с увеличением электроноакцепторности заместителя R в серии от $R = OCH_3$ до CF_3 .

В работе [30] образование аддуктов $(CO)_5W^-C(H)(Ph)(^+PR_3)$ (**15а,б**) в реакции $P Bu_3$ и $P Ph_3$ с бензилиденовым комплексом $(CO)_5W=CHC_6H_5$ (**14**), полученного действием CF_3COOH на анионный комплекс **13** (схема II.5), использовали для подтверждения его карбеновой природы. Образование аддукта **15б** также наблюдалось [31] в процессах $SR_2/P Ph_3$ обмена в реакции сульфидных аддуктов $(OC)_5W^--[C(H)(Ph)^+SR_2]$ ($SR_2 = SMe_2, SEt_2, SC_4H_8$) с $P Ph_3$.

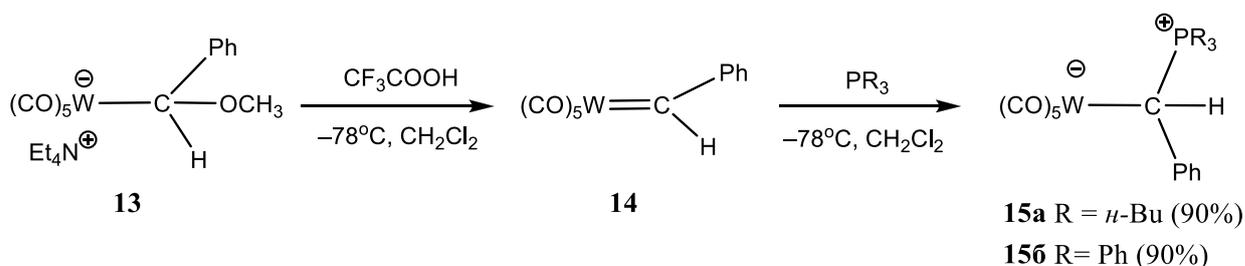


Схема II.5

Позже было показано [32] образование $(\text{CO})_5\text{W}^- - \text{C}^+(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{Ph})\text{H}$ (**15в**) в реакции **14** с $\text{P}(\text{OMe})_3$. В пентане при -78°C аддукт **15в** выпадает в виде желтого осадка, а в полярных растворителях частично диссоциирует. Аналогичные цвиттер-ионные аддукты $(\text{CO})_5\text{W}^- - \text{CH}^+(\text{EPh}_3)\text{R}$ (E = As (**17а,б**), Sb (**18а,б**)) образуются и в реакциях AsPh_3 и SbPh_3 с $(\text{CO})_5\text{W} = \text{CHR}$ (R = Ph (**14**), Tol (**16**)) [32]. В полярных растворителях они также склонны к диссоциации.

Толилкарбеновый комплекс молибдена $(\text{CO})_5\text{Mo} = \text{C}(\text{H})\text{Tol}$ (**19а**) дает аддукт $(\text{CO})_5\text{Mo}^- - \text{CH}(\text{Tol})(\text{P}^+\text{Ph}_3)$ (**20а**) в реакции с PPh_3 [33], а в реакции с PPh_2Cl – фосфиновый комплекс $(\text{CO})_5\text{Mo} \leftarrow \text{PPh}_2\text{C}(\text{Cl})(\text{Tol})\text{H}$ (**21**). Анизилкарбеновый комплекс $(\text{CO})_5\text{Mo} = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}n)$ (**19б**) в реакции с PPhCl_2 дает фосфиновый комплекс $RS/SR - (\text{CO})_5\text{Mo} \{ \text{P}(\text{Ph})(\text{Cl})[\text{C}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}n)\text{H}] \}$ (**22б**) (схема II.6).

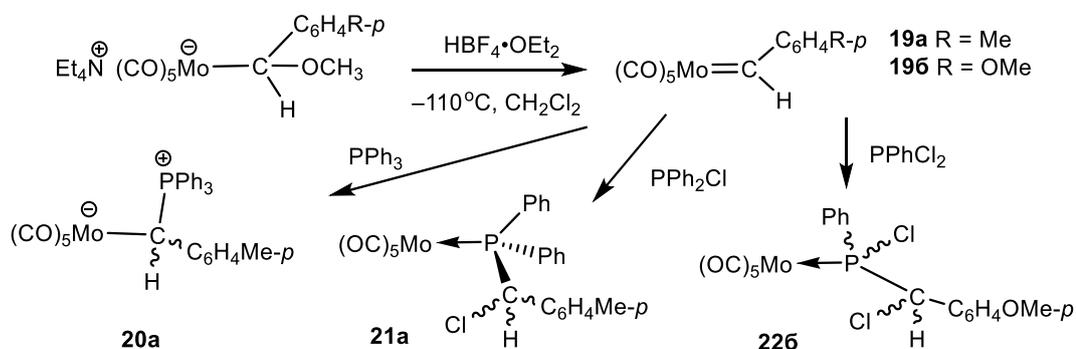


Схема II.6

Образование фосфиновых комплексов **21а** и **22б**, предположительно, происходит через цвиттер-ионные интермедиаты типа **20а**, быстро изомеризующиеся при комнатной температуре за счет C,P-миграции $(\text{CO})_5\text{Mo}$ -фрагмента и P,C-миграции хлора. Такие обмены положениями в литературе называют диотропными перегруппировками [34].

Для аддуктов $(\text{CO})_5\text{W}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{PhCl}_2)(\text{H})\text{R}$ (**23а** R = Ph; **24** R = Tol^p), полученных в реакции **14** и **16** с 1 экв. PPhCl_2 , эта изомеризация происходит медленнее (схема

II.7). Перегруппировка **23a** и **24** в хлорфосфиновые комплексы **25a** и **26** протекает стереоспецифично с образованием (*RS,SR*)-диастереомера. (*RS,SR*)-**25a** испытывает эимеризацию ((*RS,SR*)-**25a**/*(RR,SS)*-**25a** = ~3 : 2), ускоряющуюся при добавлении [NBu₄]Cl или [NBu₄]Br. Изомеризация **23a**→**25a** в избытке [NBu₄]Br приводит к частичному замещению С-связанного хлора на бром.

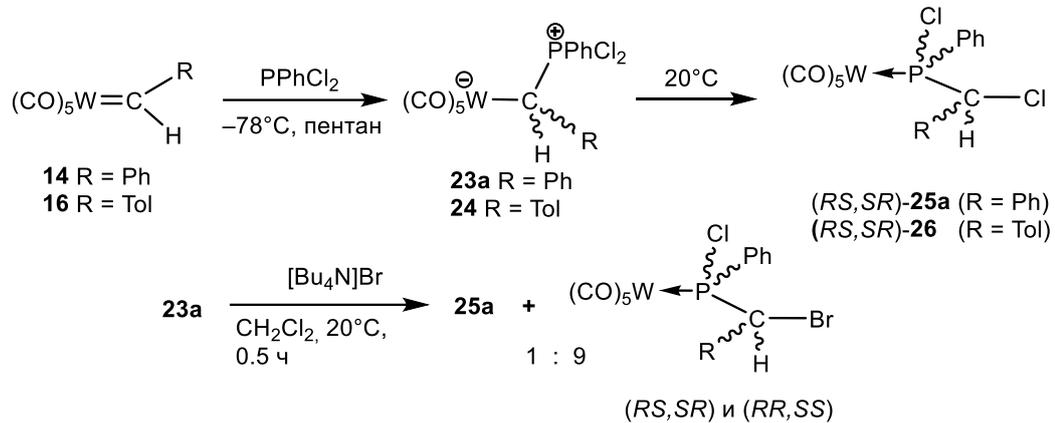


Схема II.7

Первоначальное образование аддуктов $(CO)_5W^-C(P^+X_3)(Ph)H$ (**23б-ж**) в реакции комплекса **14** установлено и для других галогенидов P(III) [35] (схема II.8). Однако, при отогревании они быстрее, чем **23a**, изомеризуются в фосфиновые комплексы $(CO)_5W\leftarrow PX_2C(Ph)(H)X$ (**25б-е**). В реакциях PBr_3 и PI_3 с метилкарбеновыми комплексами $(CO)_5M=C(OMe)Me$ ($M = Cr, Mo, W$) происходило полное замещение карбенового лиганда с образованием комплексов $(CO)_5M(PX_3)$, при этом продукты превращения карбенового лиганда не были установлены [36].

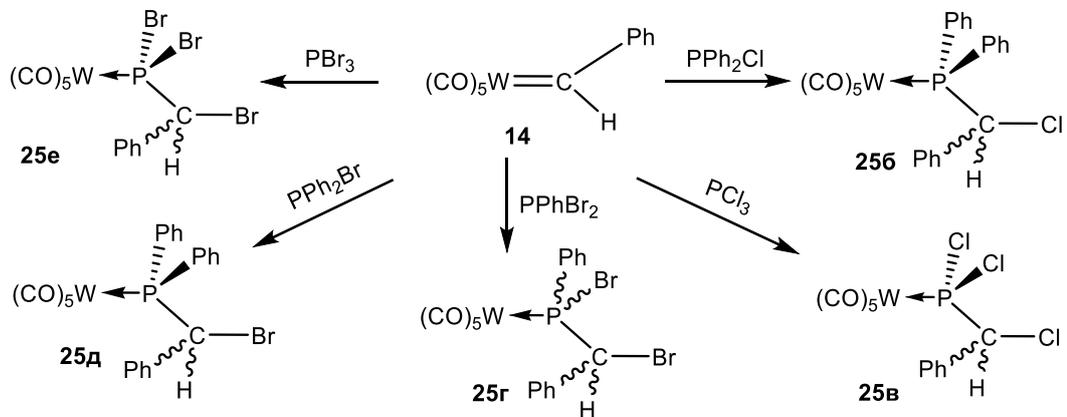


Схема II.8

$\text{PMe}(\text{Ph})\text{Cl}$ присоединяется к **14** с образованием диастереомеров (*RS,SR*)- и (*RR,SS*)- $(\text{CO})_5\text{W}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{Ph}(\text{Me})\text{Cl})(\text{Ph})\text{H}$ (**23ж**), изомеризирующихся с различной скоростью в фосфиновые комплексы (*RS,SR*)- и (*RR,SS*)- $(\text{CO})_5\text{WPPh}(\text{Me})\text{C}(\text{Ph})(\text{H})\text{Cl}$ (**25ж**), при этом (*RS,SR*)-диастереомер изомеризуется быстрее (схема II.9). На основе стереохимических данных предложен механизм, включающий C,P-миграцию $(\text{CO})_5\text{W}$ -фрагмента и P,C $_{\alpha}$ -миграцию хлора.

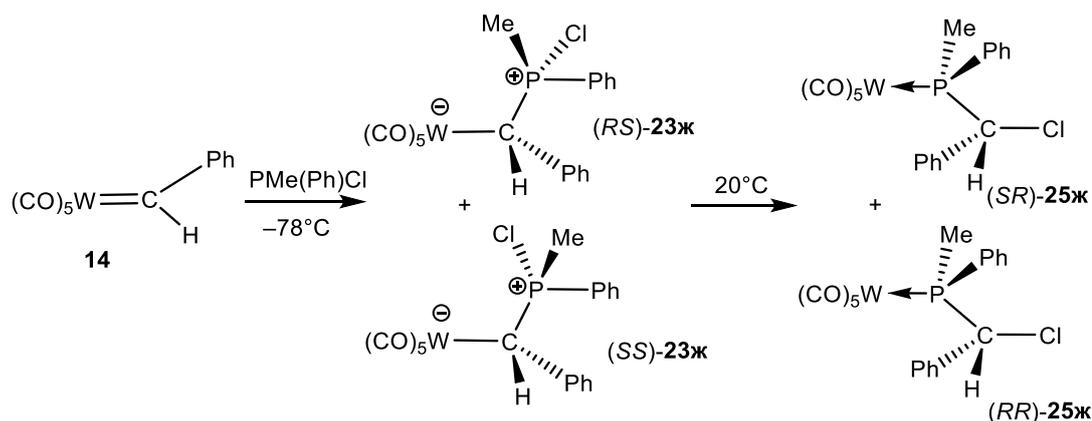


Схема II.9

Сообщается [37] о присоединении PEt_3 к карбеновому комплексу **27** с образованием аддукта $(\text{CO})_5\text{W}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{Et}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Tol}$ (**28**) (схема II.10). В то же время хелатный карбеновый комплекс **29**, полученный термолизом **27**, в реакции с PEt_3 дает (фосфино)карбеновый комплекс **30**.

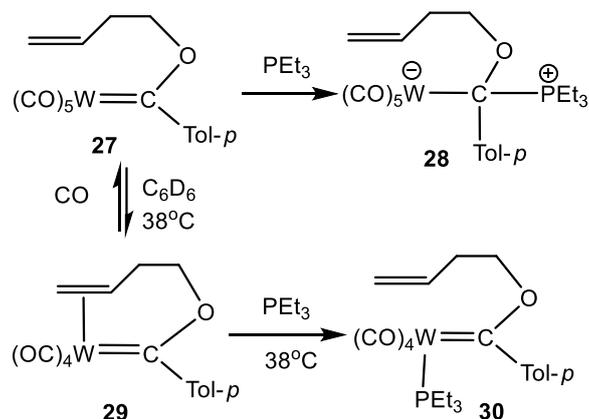


Схема II.10

Бискарбеновый комплекс *цис*- $(\text{CO})_4\text{W}[\text{C}(\text{OEt})\text{CHPhCHPhC}(\text{OEt})]$ (**31**) обратимо присоединяет 1 экв. PMe_3 с образованием цвиттер-иона **32** (схема II.11) [38].

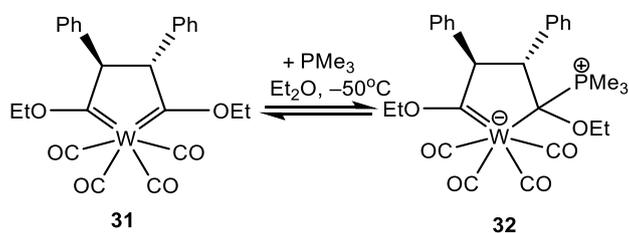


Схема II.11

В работе [39] протонированием тиокарбинового комплекса $[\text{HB}(\text{pz})_3](\text{CO})_2\text{W}(\equiv\text{CSMe})$ (**33**) получен η^2 -тиокарбеновый комплекс **34**, присоединяющий фосфины и триметилфосфит по карбеновому атому с

образованием аддуктов **35а-г** (схема II.12). Аддукты **35б,г** изучены на предмет реакций с основаниями: обработка PEt_3 -аддукта **35б** гидридом натрия приводит к тиокарбиновому комплексу **33**, в то время как PPh_2H -аддукт **35г** депротонируется Et_3N по связи P-H , давая комплекс **36** со свободным фосфиновым фрагментом, который не испытывает превращений при нагревании до 80°C в ампуле ЯМР.

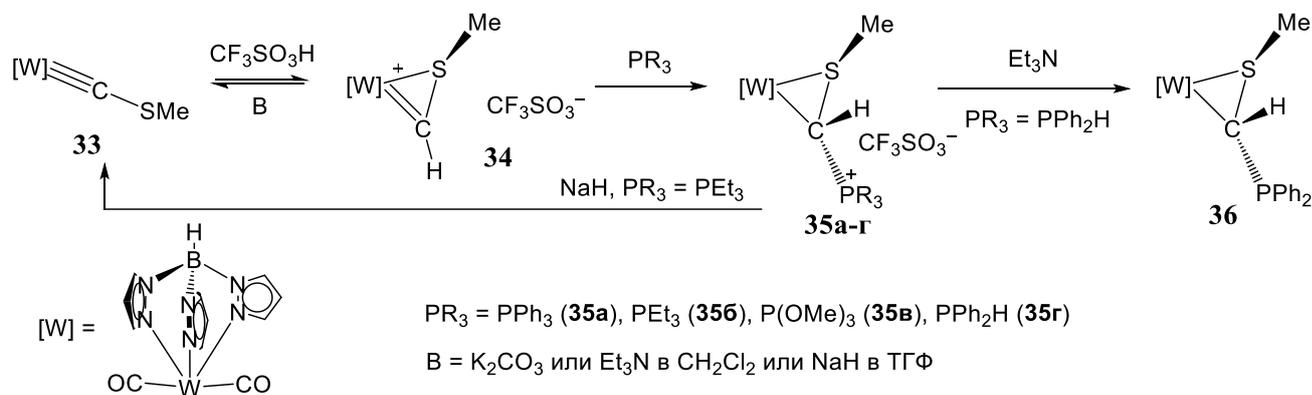


Схема II.12

Дитиокарбеновый комплекс $(\text{OC})_5\text{W}=\text{C}(\text{SMe})_2$ (**37**) реагирует с HPPH_2 , давая фосфиновый комплекс $(\text{OC})_5\text{W}\leftarrow\text{PPh}_2\text{CH}(\text{SMe})_2$ (**39**) [40,41] (схема II.13, (а)). Третичные фосфины и P(OMe)_3 с дитиокарбеновым комплексом **37** дают фосфорановые комплексы $(\text{OC})_5\text{W}[(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{PR}_3]$ (**40а-д**), в которых лиганд связан с металлом через атом серы (схема II.13, (б)). Скорости реакций с фосфинами имеют первый порядок по карбеновому комплексу **37** и P -нуклеофилу. Константа скорости возрастала с увеличением нуклеофильности: $\text{P(OMe)}_3 < \text{PPh}_2\text{H} < \text{PPh}_2\text{Me} \approx \text{PPhMe}_2 < \text{PEt}_3$. Предложен механизм, включающий скорость-определяющую атаку P -нуклеофила по карбеновому центру с образованием аддуктов **38а-е** и их быструю перегруппировку в продукты **39,40**.

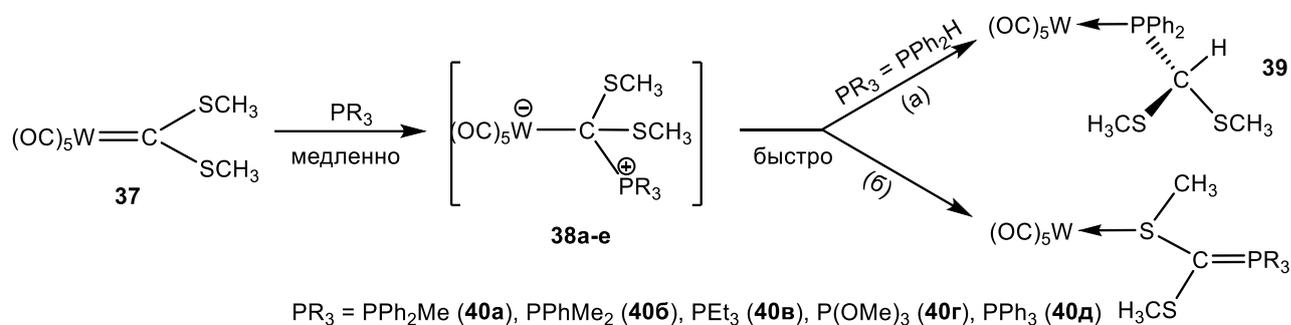


Схема II.13

Схожие результаты получены для 6- и 7-членных циклических дитиокарбеновых комплексов **41а,б**: в реакции с PPh_2H получались фосфиновые

комплексы $(OC)_5W \leftarrow PPh_2 \overline{CHS(CH_2)_n S}$ ($n = 3, 4$) (**42a, б**), а с PPh_2CH_3 – циклические фосфорановые комплексы $(OC)_5W \leftarrow \overline{S(CH_2)_n SC} = PPh_2(CH_3)$ (**43a, б**) (схема II.14).

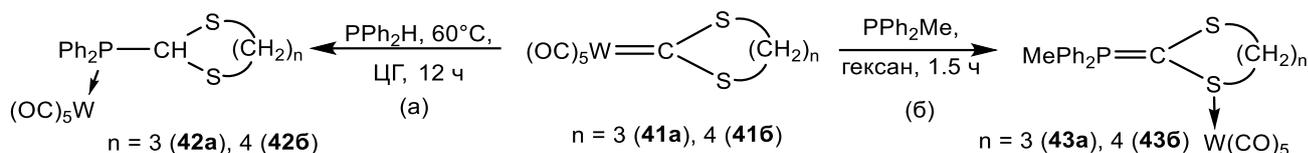


Схема II.14

В отличие от комплексов с 6- и 7-членными дитиокарбеновыми лигандами комплекс с 5-членным циклом $(OC)_5W = \overline{CS(CH_2)_2S}$ (**41в**) реагирует с PPh_2Me медленнее (12 ч, $60^\circ C$, циклогексан). Реакция сопровождается обменом фосфина на карбеновый лиганд с образованием $(OC)_5W \leftarrow PPh_2Me$ (**44**) (схема II.15). Аналогичный комплекс хрома $(CO)_5Cr = C \overline{SCH_2CH_2S}$ (**45**) в реакции с PPh_3 дает продукт лигандного обмена CO на фосфин с сохранением карбенового лиганда [42].

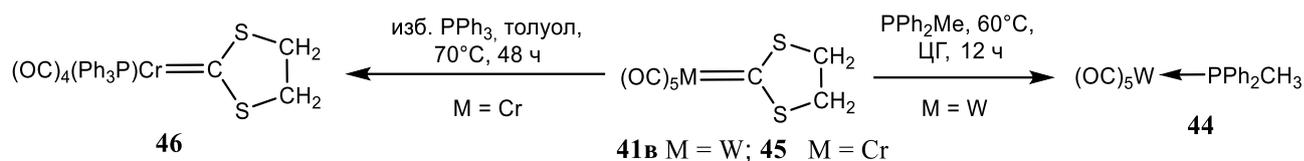


Схема II.15

Взаимодействие η^2 -дитиокарбенового комплекса **47**, являющегося тиозамещенным аналогом η^2 -тиокарбенового комплекса **34** (см. схему II.12), с PMe_3 приводит к образованию аддукта **48** [43] (схема II.16).

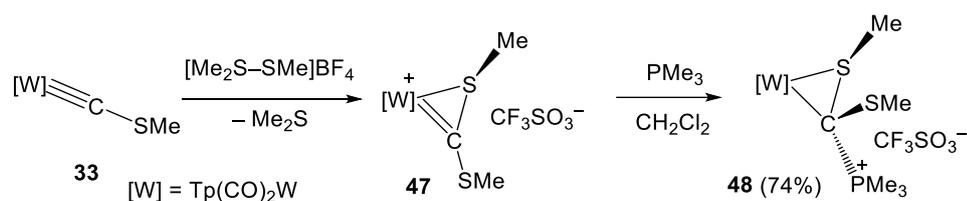


Схема II.16

Дикатионный η^2 -тиокарбеновый комплекс $\{[HC(pz)_3](CO)_2W(\eta^2-CHSMe)\}^{2+}[BF_4^-]_2$ (**50**), полученный протонированием $\{[HC(pz)_3](CO)_2W \equiv C-SMe\}^+BF_4^-$ (**49**) тетрафторборной кислотой, в реакции с PPh_3 , PPh_2Me , $P(OMe)_3$ дает устойчивые аддукты **51a-в**, а с PCl_3 – неустойчивое соединение **51г**, зафиксированное по спектрам ИК и ЯМР 1H (схема II.17) [44].

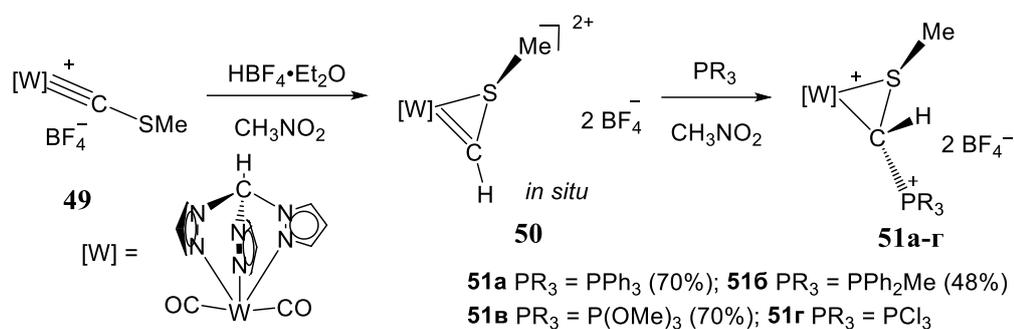


Схема II.17

η^2 -(Метилтио)фенилкарбеновый комплекс **53a** реагирует с 2 экв. PMe_3 : на первой стадии происходит замещение CO на фосфин, а затем присоединение 2-го экв. фосфина с образованием аддукта **55a** [45] (схема II.18). Толлилкарбеновый комплекс **54б** также присоединяет PMe_3 , давая аддукт **55б**. Продукт двойного присоединения фосфина также получен [46] в реакции метилкарбенового комплекса **53в** с избытком PMe_3 . Карбеновый атом в комплексах **53** амфифильный: **53в** протонируется CF_3COOH по карбеновому атому с координацией аниона по атому W, а в реакции **53a,б** с $[Me_2S^+SMe]BF_4^-$ образуются дитиавольфрамабицикло[1.1.0]бутановые комплексы **56a,б** [47,48].

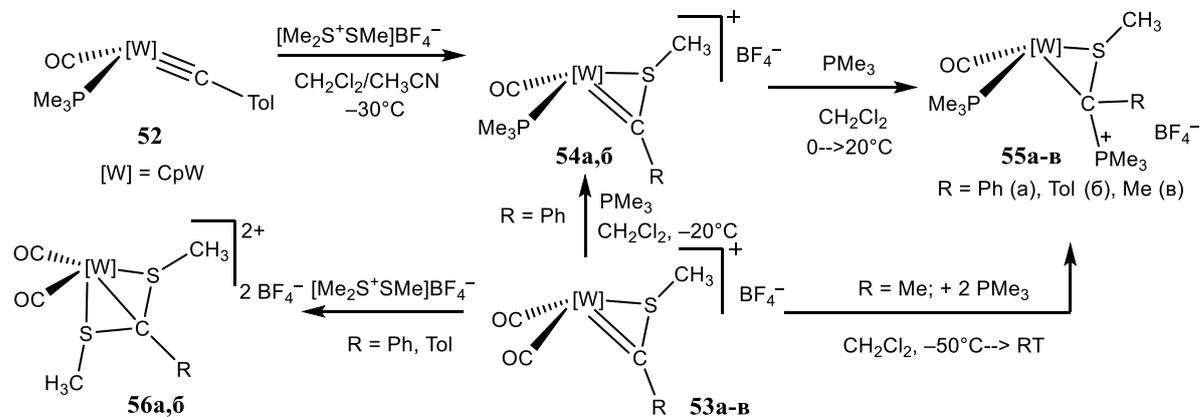


Схема II.18

В более ранней работе [49] сообщалось, что реакция **53a,б** с PMe_3 при $-50^\circ C$ приводит к η^3 -тиокетеновым комплексам **57a,б**, которые с 1 экв. PMe_3 давали 1-вольфрамо-2-тиа-5-оксациклопентеновые комплексы **58a,б** (схема II.19).

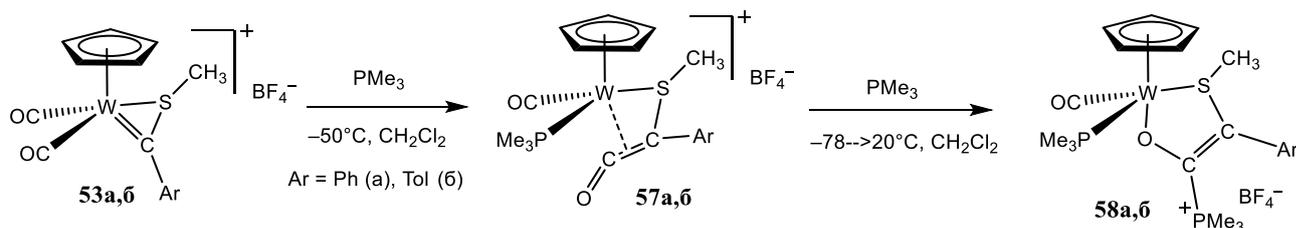


Схема II.19

РМe₃-тиокарбеновый аддукт **60** описан [50] также для η²-(метилтио)-фенилкарбенового комплекса молибдена **59**. По аналогии с комплексами вольфрама **53а-в** карбеновый атом в **59** имеет амфифильный характер и, помимо реакции с нуклеофилами, взаимодействует с [Me₂S⁺SMe]BF₄⁻ с образованием дитиамолибдобицикло[1.1.0]-бутанового комплекса **61** (схема II.20).

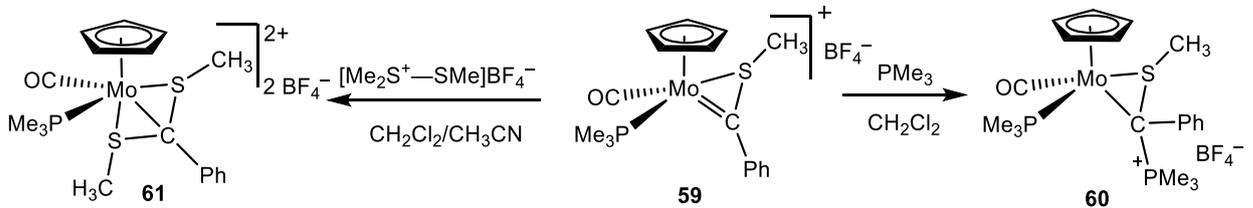


Схема II.20

Дикарбонильный аналог **59** – фенилкарбеновый комплекс **62** – реагирует с PPh₂Cl, давая молибдофосфатибицикло[1.1.0]бутановый комплекс **63** [51]. При этом присоединение Ph₂P-фрагмента по связи Mo=C сопровождается замещением CO на Cl (схема II.21).

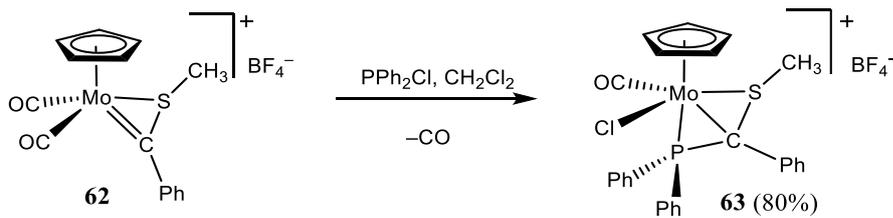


Схема II.21

Карбен-фосфиновые аддукты [Cr(CO)₂FeCH(P⁺R₃)(SMe)]X⁻ (X = PF₆, BF₄, CF₃SO₃) (**65а-к**) получены в реакциях [Cr(CO)₂Fe=CH(SMe)]⁺X⁻ (**64**) с рядом P(III)

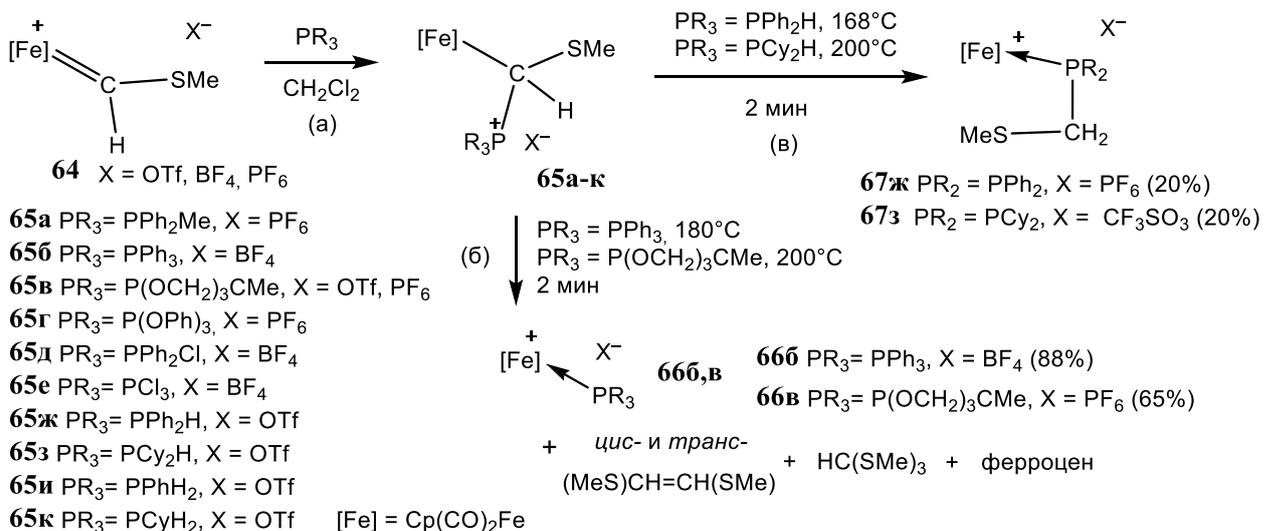


Схема II.22

соединений (схема II.22, (а)) [52]. Пиролиз **65б,в** приводил к фосфиновым комплексам $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$ (**66б,в**) (схема II.22, (б)). Аддукты с вторичными фосфинами **65ж,з** в мягких условиях (20°C , ацетон, 12 ч) не испытывают превращения в $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FePR}_2\text{CH}_2(\text{SMe})]\text{X}$ (**67ж** $\text{X} = \text{PF}_6$, $\text{R} = \text{Ph}$; **67з** $\text{X} = \text{OTf}$, $\text{R} = \text{Cu}$), но эти продукты получены при нагревании в твердом виде (схема II.22, (в)).

Депротонирование аддукта $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{CH}(\text{SMe})(^+\text{PPh}_2\text{H})]\text{OTf}^-$ (**65ж**) *n*-BuLi или Et_3N дает фосфино(тиометил)метильный комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeCH}(\text{SMe})(\text{PPh}_2)$ (**68**), который обратно протонируется TfOH. Атом фосфора в **68** метилируется MeOSO_2F , давая $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{CH}(\text{SMe})(^+\text{PPh}_2\text{Me})]\text{PF}_6^-$ (**65а**) после обмена анионов (схема II.23).

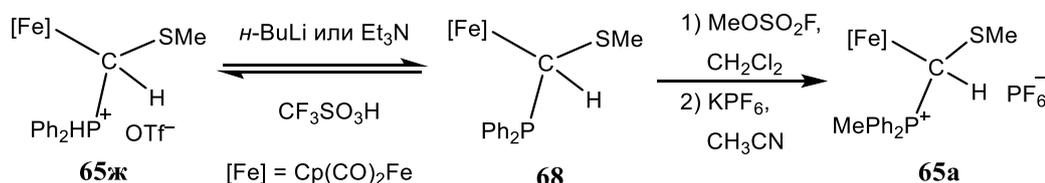


Схема II.23

Метоксикарбеновый катион **70** количественно присоединяет PPh_3 с образованием аддукта $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}(\text{OMe})\text{PPh}_3)]^+\text{PF}_6^-$ (**71**) [53,54] (схема II.24), который неустойчив при комнатной температуре и превращается в смесь, содержащую 66% $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{CO})_3]^+\text{PF}_6^-$ (**72**) и 33% $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]^+\text{PF}_6^-$ (**73-PF₆**). Комплекс **73-BF₄** (аддукт PPh_3 и $[\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{CH}_2]^+\text{BF}_4^-$) получен реакцией $\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{OMe})$ с $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в присутствии PPh_3 (схема II.24) [55].

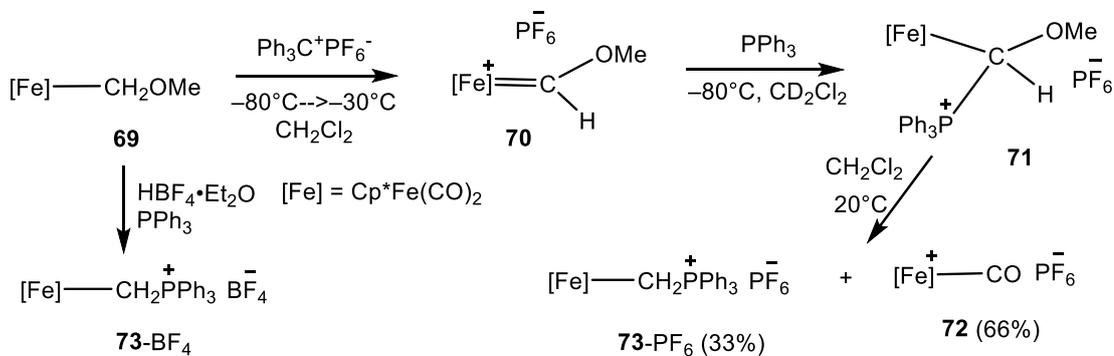


Схема II.24

Аддукты с Р-нуклеофилами описаны для комплексов железа с диалкилкарбеновым лигандом. В работе [56] получены квазифосфониевые соли

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{Me})_2\text{P}^+(\text{OMe})_3]\text{X}^-$ (**76a,б**) присоединением $\text{P}(\text{OMe})_3$ к карбеновому атому в $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{C}(\text{Me})_2]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{BF}_4$ **75a**, OTf **75б**), генерированных протонированием изопропенильного комплекса **74** (схема II.25).

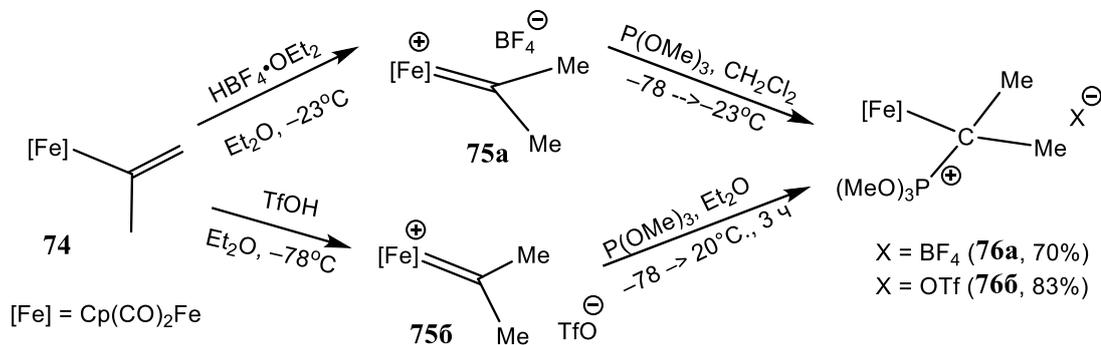


Схема II.25

Реакцию с Р-нуклеофилами часто используют для идентификации короткоживущих карбеновых интермедиатов. Винтер и Вудворд [57] показали, что в растворе $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{SnPh}_3)\text{Mo}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**78**) постепенно устанавливается равновесие между карбеновым **78** и η^3 -аллильным комплексом **77** в результате обратимой миграции Ph_3Sn к карбеновому атому (схема II.26). Обратимость подтверждена реакцией с $\text{P}(\text{OMe})_3$, добавление которого к равновесной смеси приводит к исчезновению **77** и появлению аддукта **79**. Через несколько часов выдерживания в растворе **79** становится единственным продуктом.

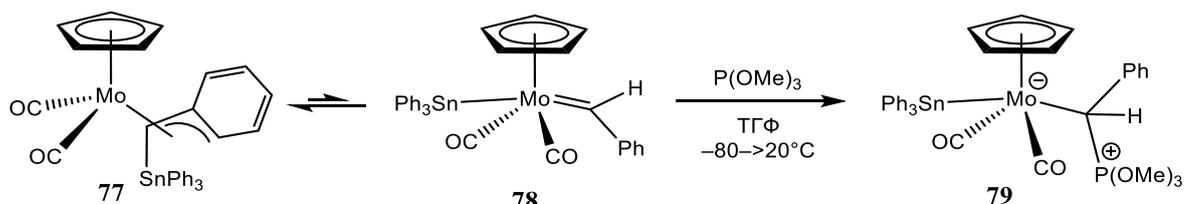
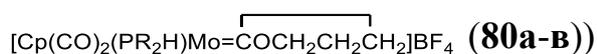


Схема II.26

Присоединение Р-донора к карбеновому углероду может происходить и внутри координационной сферы. Так [58], депротонирование



протонной губкой дает фосfidный лиганд $\text{Mo}-\text{PR}_2$, который присоединяется к карбеновому атому с образованием $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PR}_2)\text{Mo}=\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{BF}_4$ (**81a-в**) (схема II.27).

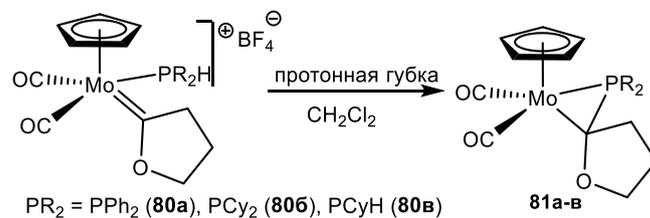


Схема II.27

Описано присоединение фосфинов к карбеновым комплексам рения. Кэйси и сотр. показали [17], что $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CMe}_3$ (**82**) взаимодействует с PMe_3 , давая цвиттер-ионный комплекс $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}^--\text{C}(\text{H})(\text{P}^+\text{Me}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$ (**83**). Аналогичный аддукт **85** получен [18] в реакции хелатного комплекса рения **84** (схема II.28), проявляющего амфифильный характер: наряду с присоединением PMe_3 он протонируется по карбеновому атому при обарботке HCl или HBr .

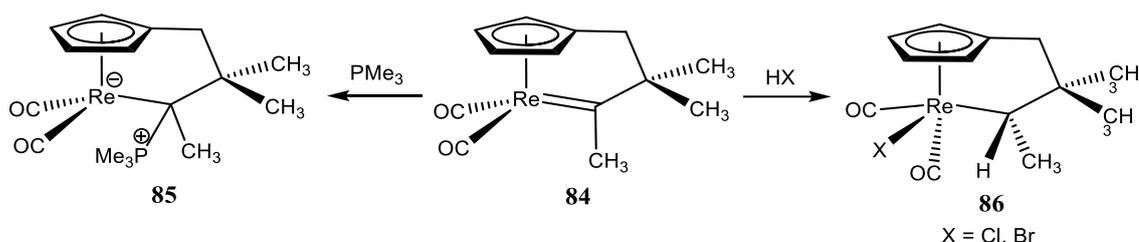


Схема II.28

Метилиденовый комплекс $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Re}=\text{CH}_2]\text{PF}_6$ (**88**) [59] присоединяет фосфины PPh_3 и PBu_3 с образованием $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{ReCH}_2\text{P}^+\text{R}_3]\text{PF}_6^-$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**89a**), Bu (**89b**)) (схема II.29). В другой работе [60] Глэдыш сообщил об образовании $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{ReCH}_2\text{P}^+\text{Tol}_3]\text{PF}_6^-$ (**89в**), депротонирование которого $n\text{-BuLi}$ в ТГФ дает илид $\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Re}-\text{CH}=\text{PTol}_3$. Его метилирование MeOTf стереоспецифично дает диастереомер $(SS,RR)\text{-}[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Re}(\text{CH}(\text{Me})\text{P}^+\text{Tol}_3)]\text{PF}_6^-$.

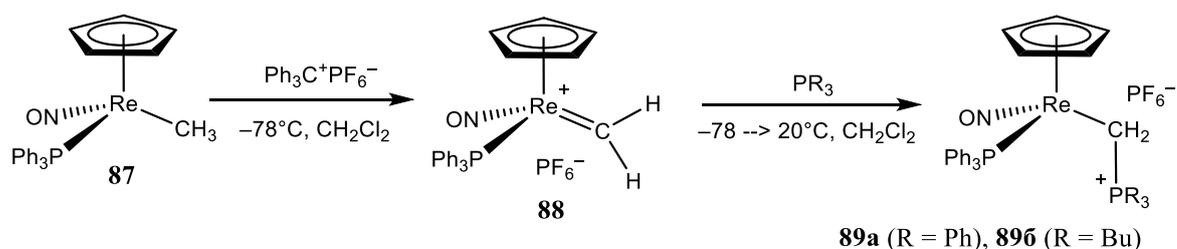


Схема II.29

Комплекс **89a** также получен в реакции метилиденового комплекса **88** с $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Se}$, при этом он получался в виде эквимольной смеси с комплексом $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Re}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{Se})]^+\text{PF}_6^-$ (**91**) [61] (схема II.30), который, вероятно,

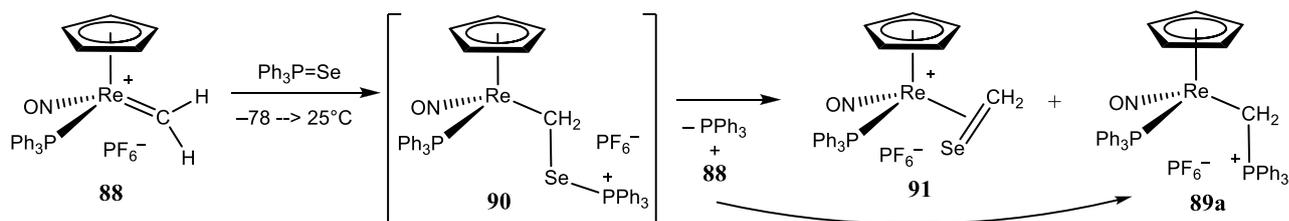


Схема II.30

является продуктом секстетной перегруппировки аддукта **90** (отщепление PPh_3 и миграция Re к секстетному атому Se). Присоединение трифенилфосфина к исходному карбеновому комплексу дает аддукт **89а**.

В поисках пути к теллурическому аналогу комплекса **91** авторы [61] изучили реакцию метиленового комплекса **88** с $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{Te}$, которая привела к образованию соли $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Re}-\text{CH}_2\text{P}(\text{NMe}_2)_3]^+\text{PF}_6^-$ (**89г**). Это же соединение получено в реакции $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Re}-\text{CH}_2\text{SMe}_2]^+\text{PF}_6^-$ (**92**) с $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{Te}$ и формально является фосфин-карбеновым аддуктом, что подтверждено в реакции **88** с $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (схема II.31).

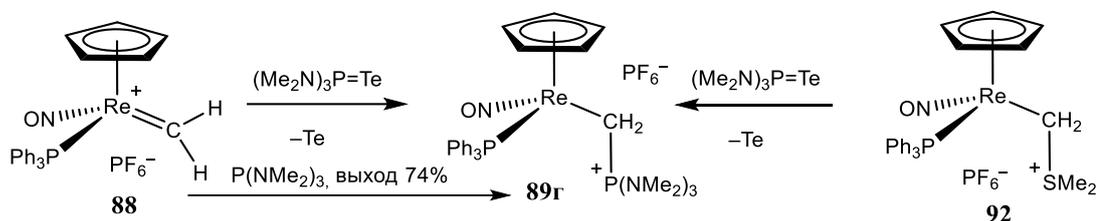


Схема II.31

Известны метилиденные комплексы для разных переходных металлов. Большая часть из них 18-электронные, однако известны и 16е комплексы. В работе [62] получен 16е метиленовый комплекс иридия $\text{Ir}=\text{CH}_2[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**93**). Позже [63] этот комплекс был получен из метильного предшественника **92** и обнаружено, что добавление PMe_3 к раствору **93** в бензоле или толуоле при комнатной температуре быстро и количественно приводит к фосфиновому комплексу $\text{Ir}(\text{PMe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**94**) (схема II.32).

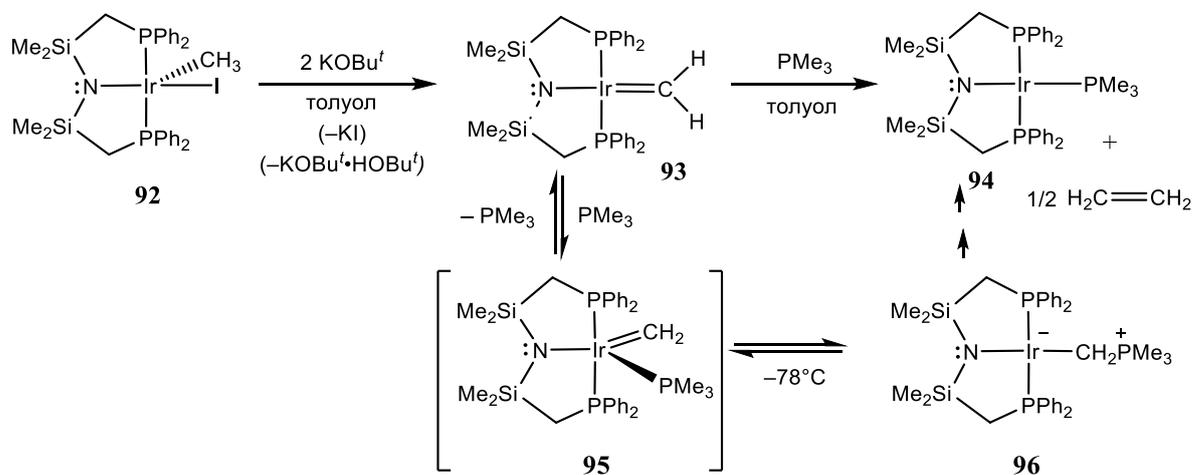


Схема II.32

Одной из стадий в превращении **93**→**94** является образование обнаруживаемого при -78°C цвиттер-ионного комплекса $\text{Ir}^{-}(\text{CH}_2^{+}\text{PMe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**96**) в результате миграционного внедрения метиленового фрагмента по связи $\text{Ir}-\text{P}$ в первоначально образующемся пятикоординированном интермедиате $\text{Ir}(\text{=CH}_2)(\text{PMe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**95**).

При воздействии внешнего реагента (1 экв. CO) метиленовый лиганд в **93** внедряется по одной из связей $\text{Ir}-\text{P}$ тридентатного лиганда с образованием шестичленного цвиттер-ионного фрагмента в комплексе **98** (схема II.33). Реакция протекает через карбонильный интермедиат $\text{Ir}(\text{=CH}_2)(\text{CO})[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**97**), который начинает перегруппировываться в **98** при -30°C и наблюдается вплоть до 0°C . В избытке CO помимо основного продукта **98** образуется и карбонильный комплекс $\text{Ir}(\text{CO})[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**99**) в количестве до 15%.

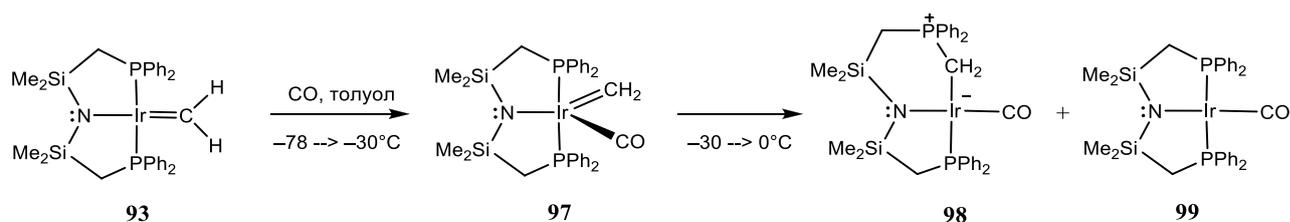


Схема II.33

Миграционное внедрение =CH_2 лиганда по связи $\text{Ir}-\text{P}$ описано [64] и для комплекса $\text{Ir}(\text{=CH}_2)\text{I}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**100**); оно сопровождается *орто*-металлированием фенильного кольца и приводит к комплексу **101** (схема II.34).

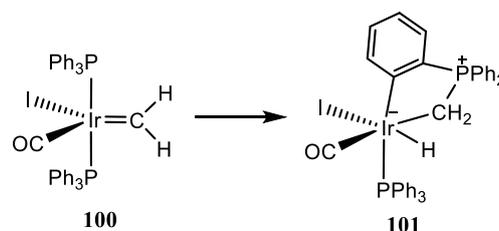


Схема II.34

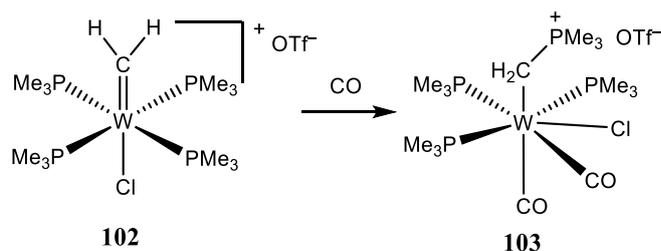


Схема II.35

Другим примером [66] CO -промотируемого внутримолекулярного сочетания фосфинового и =CH_2 лигандов является образование аддукта **103** (схема II.35) из комплекса $[\text{W}(\text{=CH}_2)(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}^+][\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ (**102**).

Метиленовый лиганд внедряется по связи М—Р также под действием и других внешних реагентов. Так, метиленовый комплекс рутения $\text{Ru}(\text{=CH}_2)\text{Cl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ (**104**) реагирует с

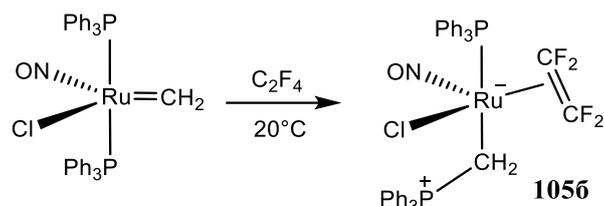


Схема II.36

этиленом, $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ и толаном, образуя комплексы $\text{Ru}^-(\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3)(\eta^2\text{-L})\text{Cl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$ (**105a**), C_2F_4 (**1056**), $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ (**105b**)) (схема II.36), из которых наиболее устойчив тетрафторэтиленовый комплекс **1056** [67].

Метиленовый комплекс осмия $\text{Os}(\text{=CH}_2)\text{Cl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ (**106**) [67,68] при обработке тетрафторэтиленом под высоким давлением превращался в фосфониометильный комплекс **107** (схема II.37).

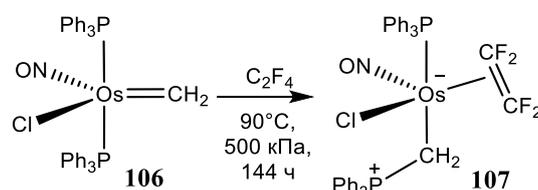


Схема II.37

Карбен-фосфиновое сочетание на осмиевом центре наблюдалось [69] также для фторкарбенового комплекса $(^t\text{Bu}_2\text{MeP})_2(\text{F})_2(\text{CO})\text{Os}=\text{CHF}$ (**108**), который под действием CO превращался в $(^t\text{Bu}_2\text{MeP})(\text{F})_2(\text{CO})_2\text{Os}-\text{C}(\text{H})(\text{F})\text{P}^+\text{Bu}^t_2\text{Me}$ (**109**).

В сравнении с приведенными выше примерами в η^2 -ацильных комплексах $\text{Ru}(\text{=CH}_2)\text{Cl}(\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{Ar})(\text{PPh}_3)_2$ (**110**) и $\text{Os}(\text{=CH}_2)\text{Cl}((\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{Ar}))_2(\text{PPh}_3)_2$ (**111**) при обработке CO или *n*-толилизотиоцианидом $=\text{CH}_2$ фрагмент связывается не с фосфиновым, а с ацильным лигандом [70].

Термоиндуцируемым dealкилированием и последующей абстракцией гидрида из **112** получен карбеновый комплекс Ta(V) (**114**) (схема II.38), в котором

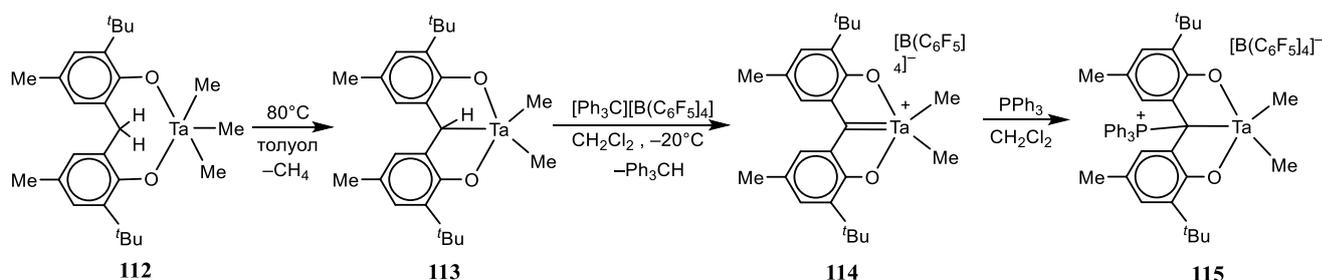


Схема II.38

связь $\text{Ta}=\text{C}$ является центральным звеном циклической системы с двумя

фенолятными фрагментами [71]. В комплексе **114** карбеновый атом электрофильный и присоединяет PPh_3 , давая аддукт **115** (схема II.38).

Отметим также реакции присоединения к фосфавольфрамациклопропеновым комплексам **116а-г**, полученным декарбонилированием η^3 -фосфинокетеновых комплексов в [72,73]. Эти комплексы амфифильны и присоединяют по карбеновому атому как электрофильную частицу MeS^+ с образованием дикатионных комплексов **118а-г** [74], так и PMe_3 с образованием **117а,г** [75] (схема II.39). Такой же амфифильный характер проявляет и аналогичный η^2 -арсинокарбеновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{W}\{\eta^2\text{-C}(\text{Tol})\text{-AsPh}_2\}]\text{PF}_6$ [76].

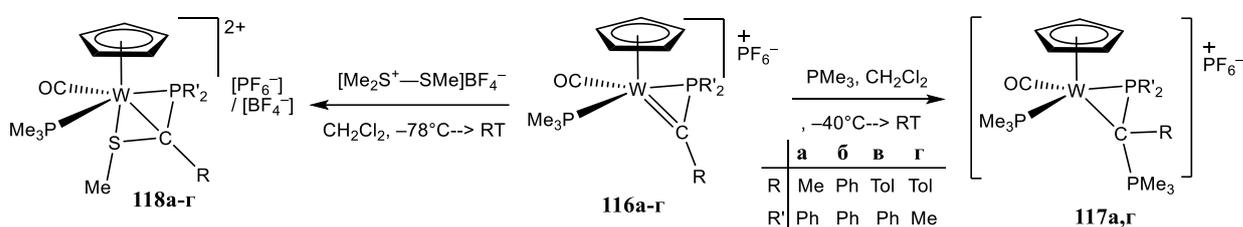


Схема II.39

II.1.2. Реакции алкенил- и алкинилкарбеновых комплексов с *P*-нуклеофилами

Выше рассмотрены реакции незамещенных, а также алкил-, арил- и гетероатомзамещенных карбеновых комплексов $\text{L}_n\text{M}=\text{CRR}'$, где группы R и R' не содержали сопряженные с карбеновым центром двойные или тройные связи, не являющиеся частью ароматической системы; в реакциях таких комплексов с *P*-нуклеофилами принимали участие атомы металла и α -карбеновый атом. В реакциях фосфорных нуклеофилов с алкенил- и алкинилкарбеновыми комплексами появляется возможность участия C_γ -атома.

Фишер и сотр. [77] получили аддукт $(\text{CO})_5\text{W}^--\text{C}^+(\text{PPh}_3)\text{H}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CHPh}$ (**121**) в реакции бензилиденового комплекса $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CHPh}$ (**14**) с фенилацетиленом в присутствии PPh_3 : в этой реакции вначале образуется (-80°C) циклопропеновый

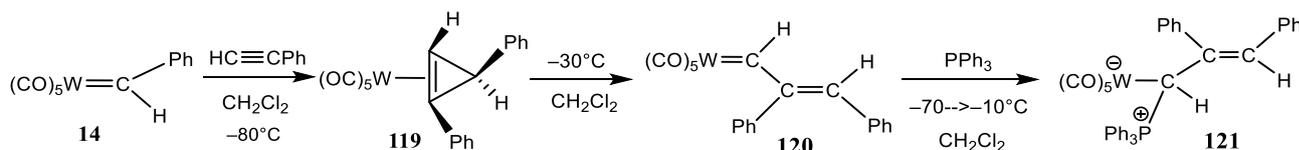


Схема II.40

интермедиат **119**, который при отогревании перегруппировывается в

винилкарбеновый комплекс $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CH}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CHPh}$ (**120**), присоединяющий фосфин к C_α -атому (схема II.40).

Ауманн и сотр. [78] получили устойчивые γ -фосфониоалленильные комплексы хрома и вольфрама $(\text{CO})_5\text{M}^--\text{C}(\text{OEt})=\text{C}=\text{C}(\text{R})^+\text{PPhR}'_2$ (**124,125**) присоединением третичных фосфинов к алкинилкарбеновым комплексам **122,123** (схема II.41). Реакция вторичных фосфинов с $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**122a, 123a**) протекает как 1,2-присоединение P-H связи по $\text{C}\equiv\text{C}$ -фрагменту с образованием винилкарбеновых комплексов **126,127**, наряду с которыми получены биядерные комплексы $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})-\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})\text{PR}''_2 \rightarrow \text{M}(\text{CO})_5$ в небольших количествах.

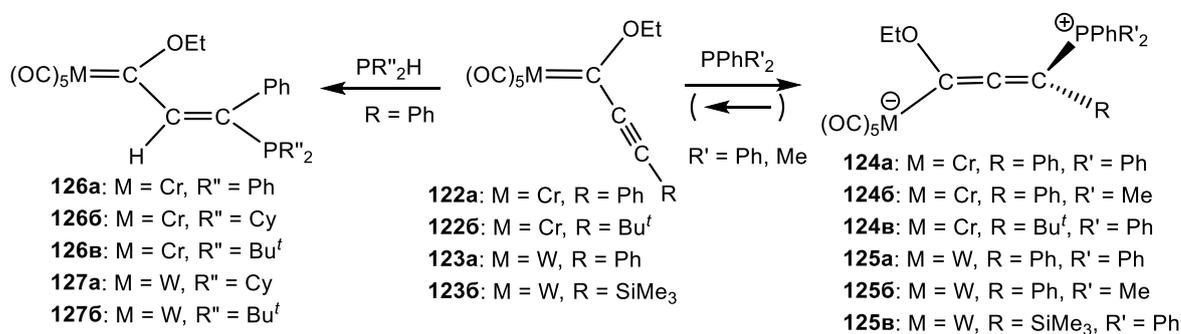


Схема II.41

В работе [79] исследованы реакции алкинилкарбеновых комплексов рения с третичными фосфинами. Присоединение PPh_3 к $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}(\text{Tol})(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (**128**) протекает по C_γ -атому и приводит к σ -фосфониоалленильному комплексу $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}^--\text{C}(\text{Tol})=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})-\text{P}^+\text{Ph}_3$ (**129**). Данный процесс обратим: в растворе комплекс **129** диссоциирует на ~20% (схема II.42). В реакции **128** с PMePh_2 сначала образуется α -фосфониопропаргильный комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}^--\text{C}(\text{P}^+\text{MePh}_2)(\text{Tol})\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ph})$ (**130**), который при отогревании до -20°C изомеризуется в γ -фосфониоалленильный $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}^--(\text{Tol})\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})-\text{P}^+\text{Ph}_2\text{CH}_3$ (**131**) через стадию диссоциации/присоединения фосфина по C_γ -атому. Отогревание до 20°C приводит к дигидрофосфолиевому комплексу $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}^-[\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{P}^+\text{Ph}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Tol})]$ (**132**). Образование **132** из **131** проходит в несколько стадий: протонирование атома Re и восстановительное элиминирование с образованием η^2 -алленового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2-\text{Tol}(\text{H})\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me}\}$, депротонирование CH_3 -группы при атоме фосфора и атака метиленового аниона

по концевому атому углерода, сдвиг Re к C_β-углероду. Реакция **128** с Ph₂PCH=CH₂ дает циклопропановое производное Cp(CO)₂Re⁻[C=C(Ph)P⁺Ph₂CHCH₂C(Tol)] (**133**), а в реакции **128** с алленилфосфином образуется смесь дигидрофосфолиевых изомеров *анти*-**134** и *син*-**134**.

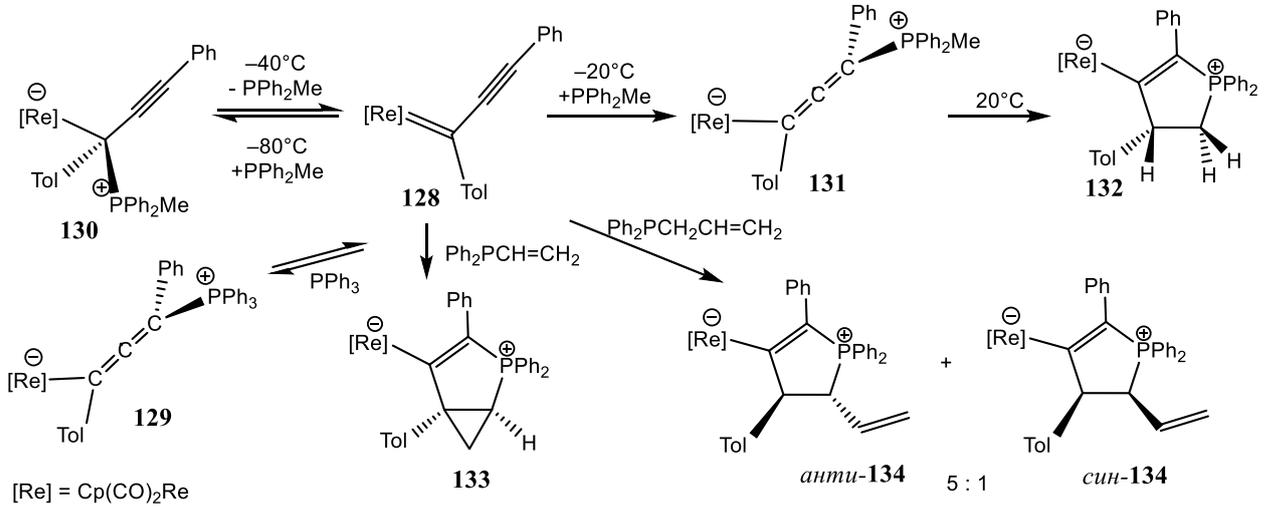


Схема II.42

В реакции алкинилкарбенового комплекса **135** (схема II.43) с dppe получен диаддукт **136** с двумя симметрично связанными 3,4-дигидрофосфолиевыми звеньями.

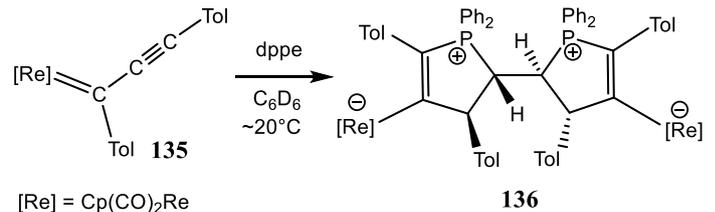


Схема II.43

Исследование [80] реакций алкинилкарбеновых комплексов **137а-в** с фосфинами выявило влияние нуклеофильности фосфина на ход реакции. В реакции **137а-в** с PPh₃ образуются γ-фосфоноалленильные комплексы Cp'(CO)₂Mn⁻-C(R)=C=C(P⁺Ph₃)R' (**138а-в**) (схема II.44), в растворе испытывающие быстрое вращение вокруг связи Mn-C_α (E_a = ~12 ккал/моль для **138а**).

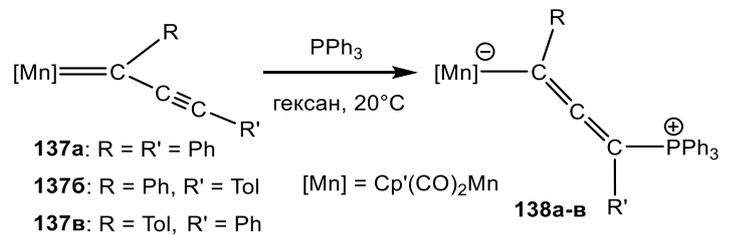


Схема II.44

В реакции с PMe₃ комплексы **137а-в** присоединяют фосфин по C_α (схема II.45). В результате 1,3-сдвига металлофрагмента образующиеся вначале α-фосфонопропаргильные комплексы Cp'(CO)₂Mn⁻-C(R)(P⁺Me₃)C≡CR' (**139а-в**) быстро изомеризуются в γ-фосфоноалленильные Cp'(CO)₂Mn⁻

$C(R)=C=C(^+PMe_3)R'$ (**140а-в**), при умеренном нагревании циклизуящиеся в дигидрофосфолиевые комплексы **141а-в**.

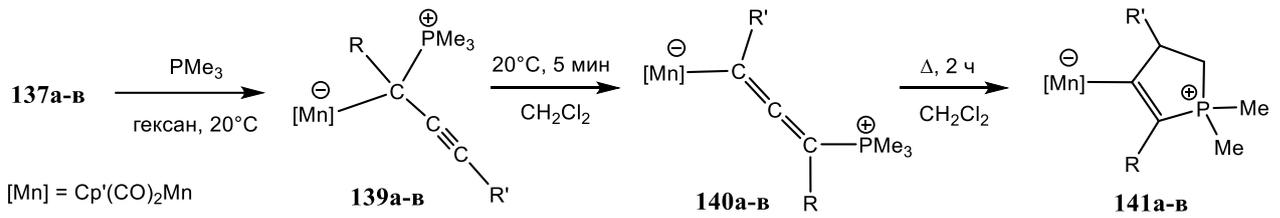


Схема II.45

Более объемный PPh_2Me в реакции с **137** дает смесь α -фосфониопропаргильных $Cp'(CO)_2Mn^-C(R)(P^+Ph_2Me)C\equiv CR'$ (**142а-в**) и γ -фосфониоалленильных комплексов $Cp'(CO)_2Mn^-C(R)=C=C(R')-P^+Ph_2Me$ (**143а-в**) (схема II.46). Быстрый 1,3-сдвиг металлофрагмента в **142** при разных R и R' дает смесь фосфониоалленильных комплексов, $Cp'(CO)_2Mn^-C(Ph)=C=C(Tol)-P^+Ph_2Me$ (**143б**) и $Cp'(CO)_2Mn^-C(Tol)=C=C(Ph)-P^+Ph_2Me$ (**143'б**), циклизация которых дает смесь дигидрофосфолиевых региоизомеров **144б** и **144'б**.

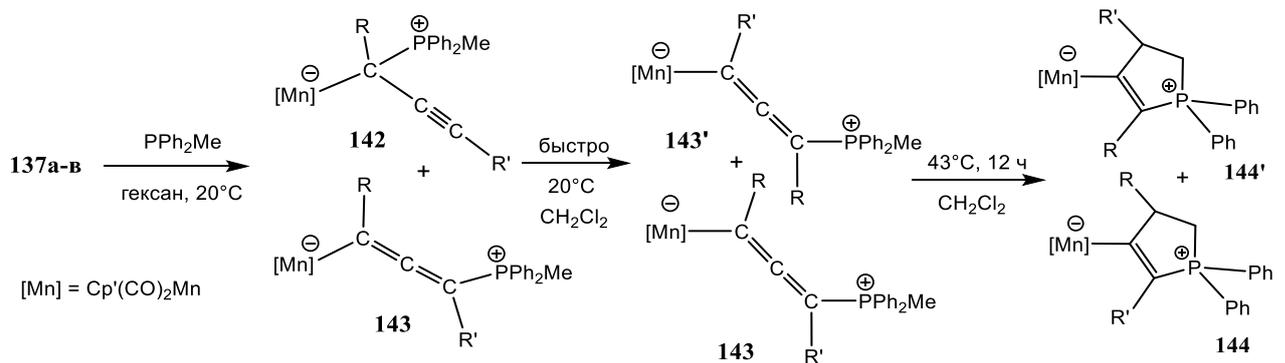


Схема II.46

В реакциях комплексов **137а-в** с вторичными фосфинами HPR''_2 ($R'' = Ph, Cy$) образуются η^2 -фосфиноалленовые $Cp'(CO)_2Mn[\eta^2-\{R''_2PC(R)=C=C(R')H\}]$ (**145**) и

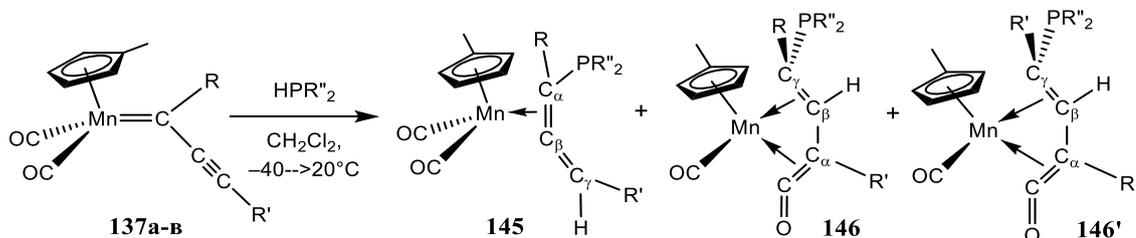


Схема II.47

η^4 -винилкетеновые комплексы в виде смеси двух региоизомеров **146** и **146'** при $R \neq R'$ (схема II.47) [80]. В случае PPh_2H основным продуктом становятся η^2 -

алленовые комплексы **145**, тогда как η^4 -винилкетоновые изомеры **146** и **146'** образуются преимущественно в случае PCu_2H .

Образование комплексов **145** и **146** наблюдали [81] и при последовательной обработке алкинилкарбенового комплекса $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Tol})\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ph})$ **137в** фосфидом лития LiPR_2 ($\text{R} = \text{Cu}, \text{Ph}$) и кислотой. Фосфид присоединяется по γ -атому по стерическим причинам: в ТГФ фосфиды лития существуют в виде агрегатов и поэтому являются более объемными субстратами, чем нейтральные фосфины R_2PH . Состав продуктов зависит от природы протонирующего агента: при использовании TfOH основным продуктом становится η^4 -винилкетоновый комплекс $\text{Cp}'(\text{CO})\text{Mn}[\eta^4-\{\text{R}_2\text{PC}(\text{Ph})=\text{CHC}(\text{Tol})=\text{C}=\text{O}\}]$ (**146a** $\text{R} = \text{Ph}$; **146б** $\text{R} = \text{Cu}$), а при протонировании $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{водн}}$ образуются только η^2 -алленовые комплексы: при $\text{R} = \text{Ph}$ основной продукт – $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}[\eta^2-\{\text{H}(\text{Tol})\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{PPh}_2\}]$ (**147a**), а при $\text{R} = \text{Cu}$ образуется смесь *син*- и *анти*-изомеров **147б** (схема II.48).

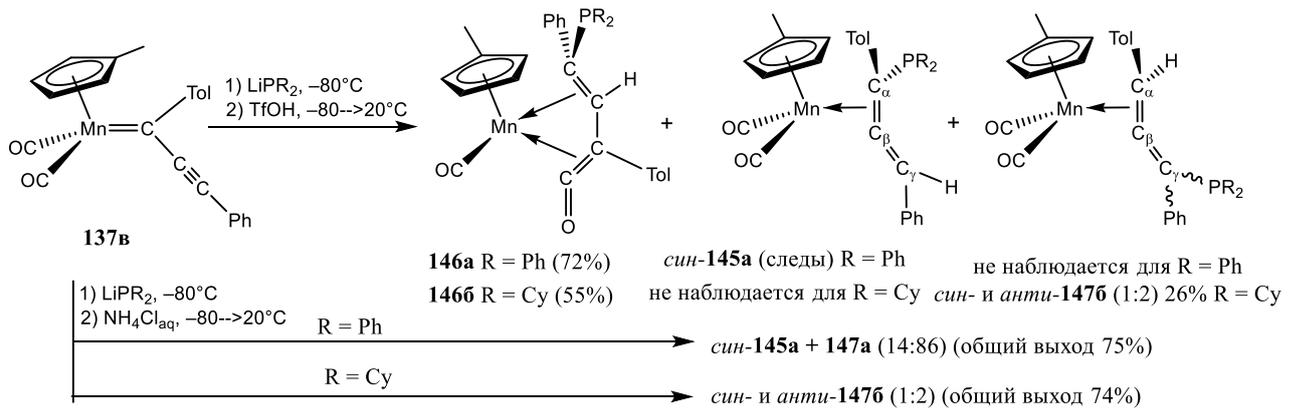


Схема II.48

Описаны реакции фосфинов с комплексами, в которых связи $\text{M}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$ являются частью металлациклов. Такие комплексы присоединяют фосфины по связи $\text{M}=\text{C}$. Так, ренациклобутадиеновые комплексы **148a,б** [82] в реакциях с PR_3 ,

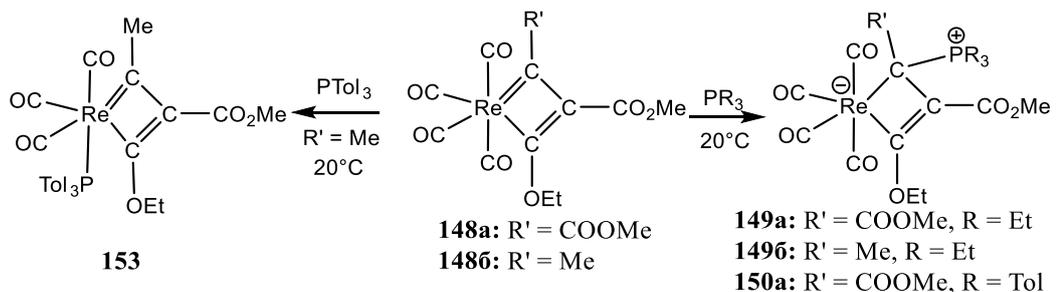


Схема II.49

PTol_3 дают либо продукты присоединения фосфинов **149,150**, либо продукты

замещения CO, например, комплекс $fac\text{-}(\text{CO})_3(\text{PTol}_3)\text{ReC}(\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{OEt})$ (**153**) (схема II.49). Присутствие COOMe при «карбеновом» атоме стабилизирует фосфиновые аддукты. Например, аддукты **149a** и **150a** оказываются достаточно устойчивыми и не претерпевают изменений при длительном нагреве. Наоборот, аддукт **149b** при кипячении в гексане восстанавливает ренациклобутадиеновую систему, давая фосфиновый комплекс **151**, способный присоединять еще одну молекулу PEt_3 с образованием аддукта **152** (схема III.50).

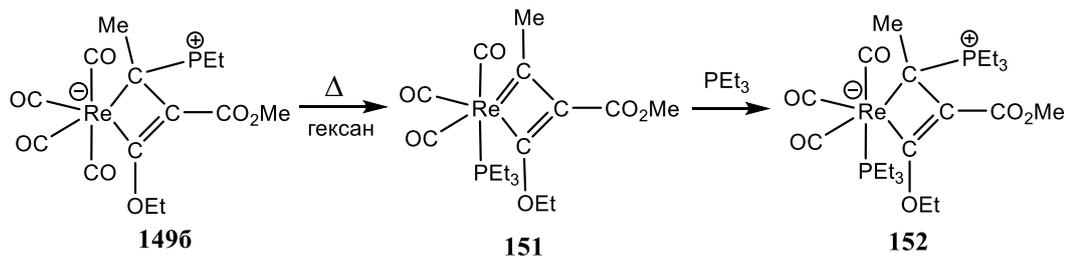


Схема II.50

На примере ренациклобутадиеновых комплексов **148a** и **155** показано [83] влияние гетероатомного заместителя на ход реакции с третичным фосфином. Комплекс **148a** уже при -78°C присоединяет PPhMe_2 с образованием аддукта **149b**, а комплекс **155** дает продукт замещения CO (схема II.51), что говорит о более карбеноидном характере **148a** в сравнении с Et_2N -производным **155**.

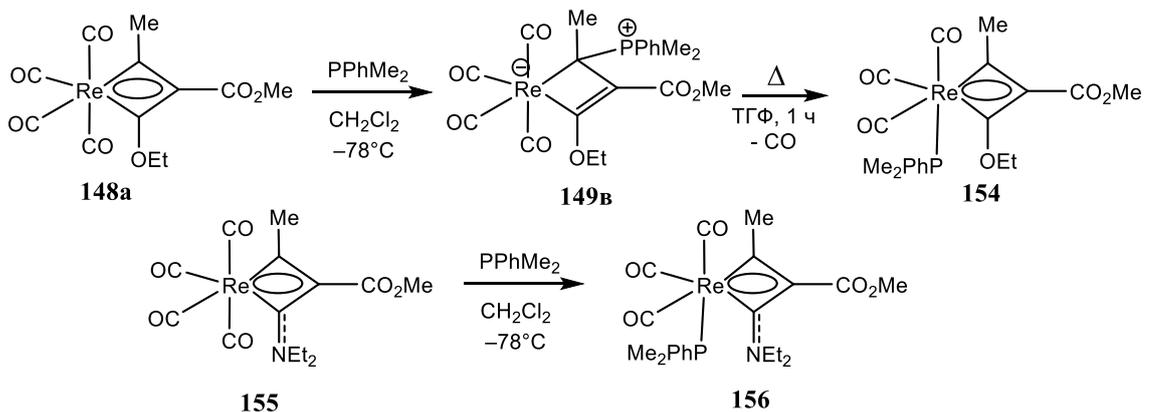


Схема II.51

η^3 -Винилкарбеновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{W}\{\eta^3\text{-C}(\text{Ph})\text{-C}(\text{Ph})=\text{CH}(\text{Tol})\}]\text{BF}_4$ (**157**) (схема II.52) присоединяет трибутилфосфин к карбеновому атому с образованием фосфоноаллильного комплекса **158** [84].

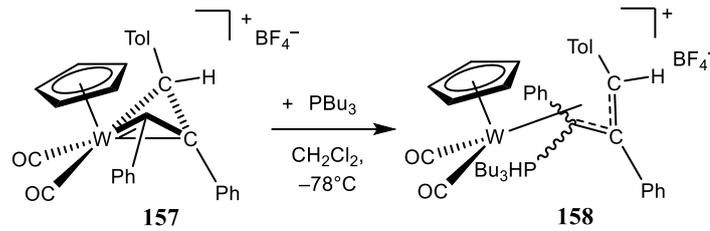


Схема II.52

В работе [85] исследованы реакции Ph_3P -замещенных металлобензолных и металлопиридиновых комплексов Os и Ru с dppm (схема II.53). Осмабензол **159** и рутенабензол **162** реагируют с избытком dppm , образуя в итоге циклические η^2 -фосфониоалленовые комплексы **161** ($\text{M} = \text{Os}$) и **164** ($\text{M} = \text{Ru}$).

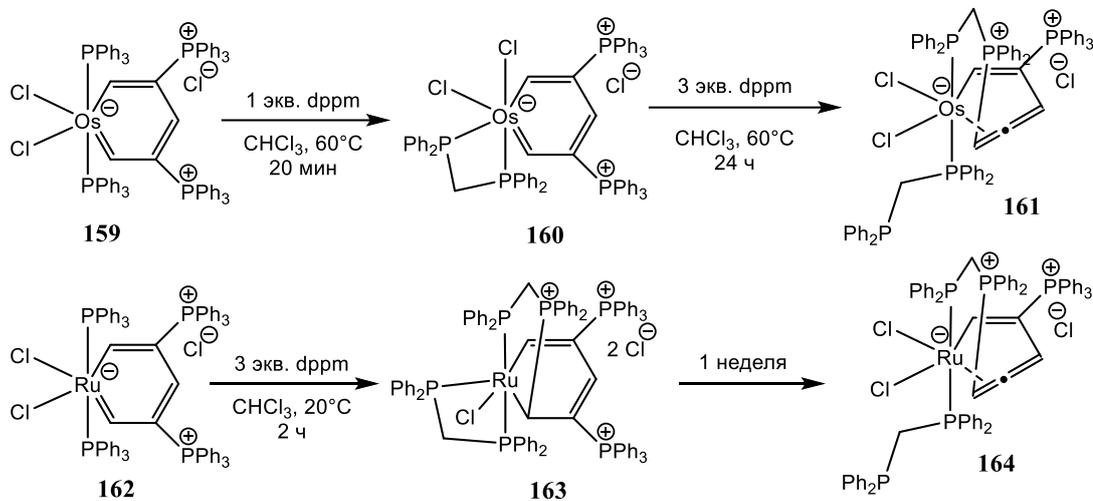


Схема II.53

Аналогичные превращения наблюдались [85] при взаимодействии осмапиридинового комплекса **165** с dppm , которое приводило вначале к продукту замещению двух фосфиновых лигандов **166**, а после в присутствии 2 экв. PPh_3 к образованию η^2 -аллен-иминиевого комплекса **167** (схема II.54).

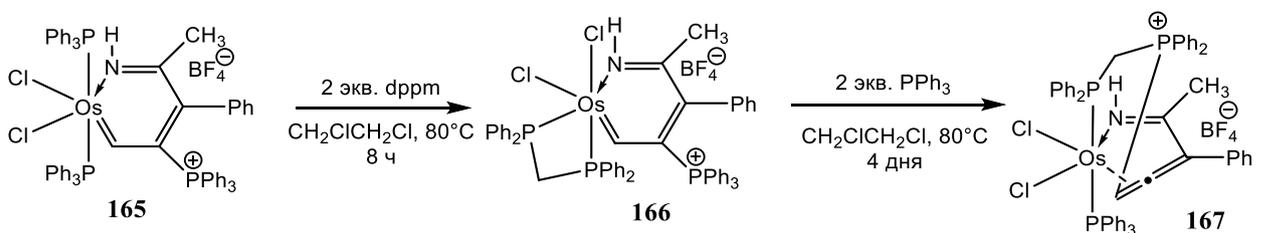


Схема II.54

II.2. Реакции винилиденовых комплексов с фосфорными нуклеофилами

Одним из распространенных и подробно изученных классов металлокарбенов являются винилиденовые комплексы $\text{M}=\text{C}=\text{CR}_2$. Первый

пример, комплекс с дициановинилиденовым лигандом $\text{Cr}(\text{Cl})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), получен взаимодействием $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{M}-\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{CN})_2$ с трифенилфосфином в результате миграции хлора от винильного атома углерода к атому металла [86]. До этого сообщалось об образовании с низким выходом (0,5-2,7%) μ -винилиденового комплекса железа $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3[\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]$ в реакции $(\text{NC})_2\text{C}=\text{CCl}_2$ с $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]$ [87]. В настоящее время винилиденовые комплексы чаще всего получают ацетилен-винилиденовой перегруппировкой (АВП) π -алкиновых комплексов. Идея такого превращения впервые высказана Чисхольмом и Кларком, которые объясняли промежуточное образование катионного винилиденового комплекса платины перегруппировкой координированного терминального алкина [88]. Экспериментально эти предположения впервые подтверждены Н.Е. Колобовой и сотр. в ИНЭОС РАН на примере превращения π -алкинового комплекса марганца $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$ в винилиденовый изомер $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ [89,90]. Это открытие послужило толчком для развития этой области и винилиденовые комплексы были получены для многих переходных металлов; наибольшее применение получили винилиденовые комплексы рутения, что обусловлено их каталитической активностью в реакциях метатезиса олефинов [91,92]. Полагают, что винилиденовые комплексы являются ключевыми интермедиатами в каталитических реакциях гидратации [93,94], гидрофосфинирования [95], димеризации терминальных алкинов (подробнее о применении винилиденовых комплексов в катализе см. обзоры [96,97]).

В данном разделе рассмотрены реакции винилиденовых комплексов с Р-нуклеофилами, а также последующие превращения продуктов данных реакций. Реакционная способность винилиденовых комплексов рассматривалась в обзорах [98,99]. Характерной чертой многих винилиденовых комплексов является электрофильность α -углерода, что наглядно видно по присоединению третичных фосфинов с образованием соответствующих аддуктов.

Впервые присоединение третичного фосфина к винилиденовому лиганду показано на примере синтеза $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}\{\text{C}(\text{PPh}_3)=\text{CHPh}\}]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{BF}_4$ **169a**; ClO_4 **169b**) протонированием $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe1**) при низкой температуре в

присутствии PPh_3 [100]. Авторы добавляли раствор ацетиленового комплекса **Fe1** к раствору смеси Ph_3P (изб.) и 57% HClO_4 или 40% HBF_4 в уксусном ангидриде. В результате протонирования, предположительно, возникает катионный винилиденный интермедиат $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{C}=\text{CHPh}]^+$ (**168**), присоединяющий фосфин по C_α -атому (схема II.55). Образование такого промежуточного катиона постулировалось ранее при изучении реакции $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CMe}$ в этанольном растворе соляной кислоты [101].

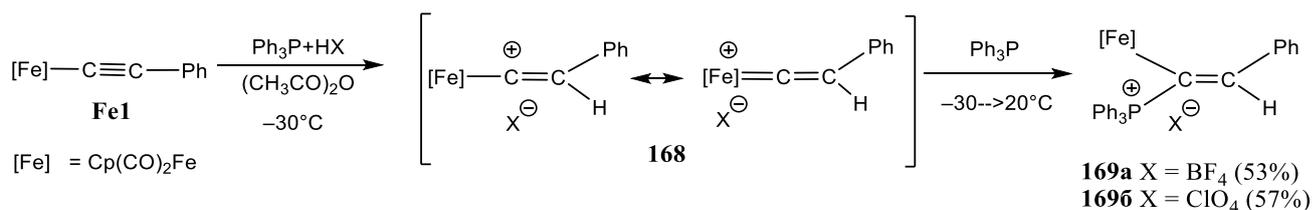


Схема II.55

Винилиденные катионы **168** могут быть стабилизированы введением одного [102] или двух [103] донорных лигандов, например, монодентатных или бидентатных фосфинов. Для монокарбонильных винилиденных комплексов железа описано образование аддуктов даже без добавления внешнего источника фосфина. Так, наблюдалось [102] образование $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_3)=\text{CH}_2]\text{BF}_4^-$ (**171a**) при мягком нагревании (40°C) раствора $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}=\text{C}=\text{CH}_2]\text{BF}_4^-$ (**170**) в дихлорметане. PMe_2Ph -аддукт (**171b**) получен добавлением PMe_2Ph к раствору комплекса **170** (схема II.56).

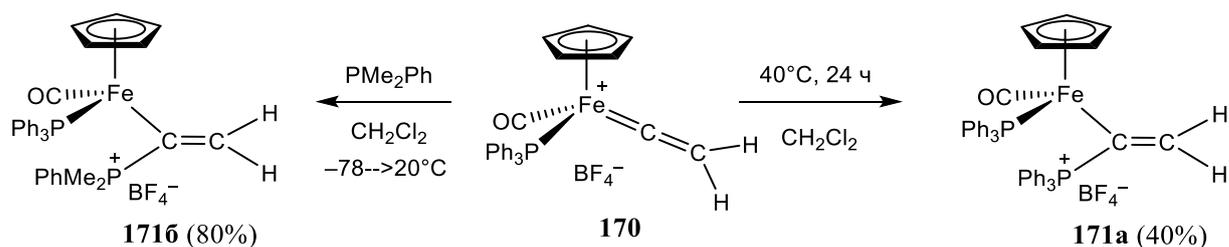


Схема II.56

Подобно образованию **169** (схема II.55) протонирование фенилэтиновых комплексов молибдена **172** и вольфрама **173** в присутствии PPh_3 приводит к фосфониовинильным комплексам $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{M}-\text{C}(\text{PPh}_3)=\text{CHPh}]^+\text{BF}_4^-$ (**176** $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{L} = \text{PPh}_3$; **177** $\text{M} = \text{W}$, $\text{L} = \text{CO}$) за счет присоединения PPh_3 к винилиденным интермедиатам **174** и **175** (схема II.57) [104].

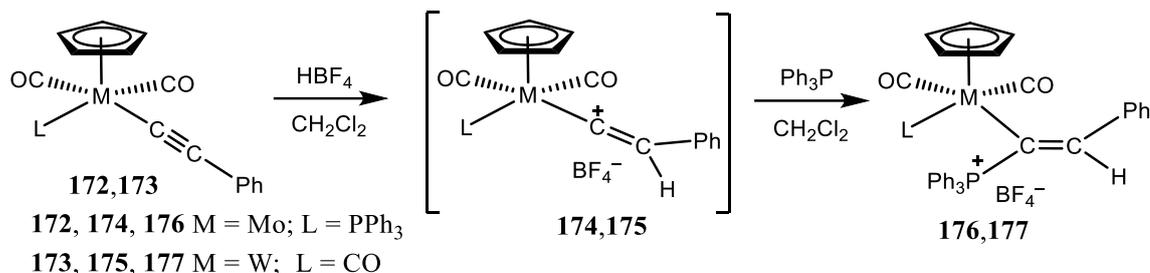


Схема II.57

В группе Колобовой [105,106] получены аддукты $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{R})=\text{CHPh}$ (**Mn7в-д**¹, **180**), $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_3)=\text{CHCOOMe}$ (**181г**), $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_3)=\text{C}(t\text{-Bu})_2\text{OH}$ (**182г**) из третичных фосфинов и винилиденовых комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ (**Mn4**, **178**, **179**) (схема II.58). Облучение аддукта **Mn7г** в присутствии PPh_3 дает фосфин-замещенный винилиденовый комплекс **Mn6**.

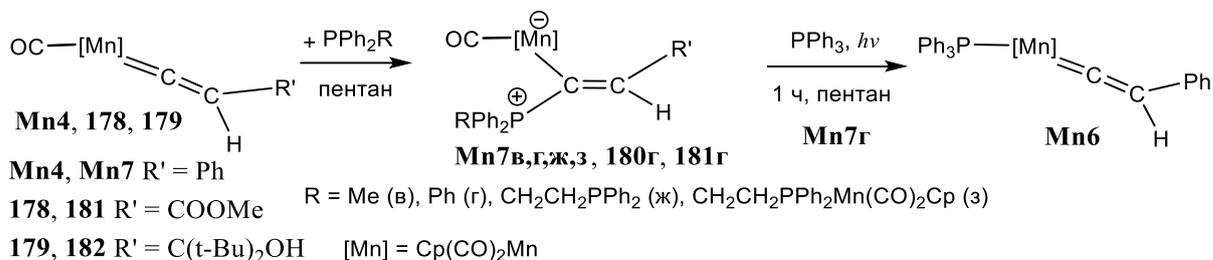


Схема II.58

Фосфониовинильный комплекс **Mn7г** также получен встречным синтезом из $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TГФ})$ (**182**) и фосфорного иллада $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{CHPh}$ (схема II.59).

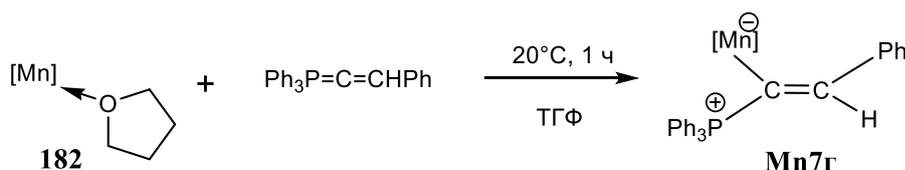


Схема II.59

О присоединении PPh_3 к винилиденовому C_α -атому в комплексе $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ (**183**) с образованием цвиттер-иона $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_3)=\text{C}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$ (**184**) сообщалось в работах [107,108] (схема II.60).

¹ Комплексы **Mn7** были получены в настоящей работе в рамках общего исследования реакций винилиденовых комплексов **Mn4**, **Mn6** с различными фосфорными нуклеофилами, поэтому нумерация соединений приведена в соответствии с главой III. «Обсуждение результатов». То же самое относится к алкинильному комплексу железа **Fe1**, приведенному выше, и алленилиденовому комплексу марганца **Mn1**, который упомянут ниже.

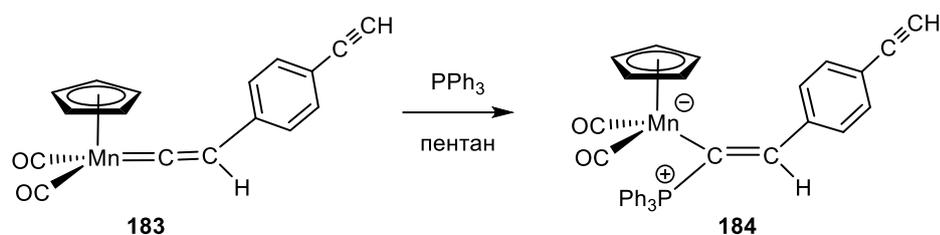


Схема II.60

В работе [106] сообщалось о присоединении PPh_3 к винилиденовому комплексу рения $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**Re3**) с образованием аддукта $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}^--\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_3)=\text{CHPh}$ (**Re5r**).

Кривых и Тайц [109] получили устойчивые 17e комплексы $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)=\text{CHPh}]\text{PF}_6^-$ ($\text{PR}_3 = \text{PPhMe}_2$ (**185б**), PPh_2Me (**185в**), PPh_3 (**185г**)) окислением комплексов **Mn76-г** гексафторфосфатом ферроцена (схема II.61).

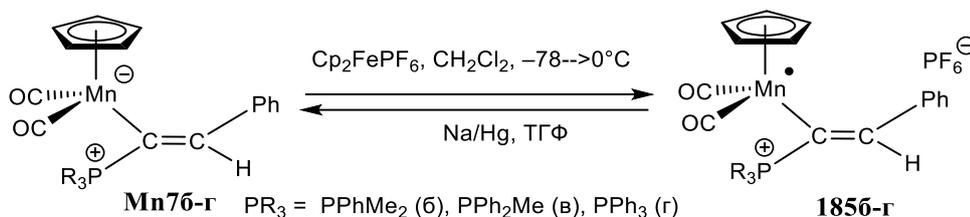


Схема II.61

В работе [110] показано, что реакция HPPh_2 с винилиденовым комплексом **Mn4** дает смесь продуктов присоединения 1 и 2 молекул фосфина – $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\kappa^1\text{-E-Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})$ (**187**) и $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\kappa^1\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})$ (**188**) (схема II.62). Возможно, реакция протекает через промежуточное образование аддукта **186**, но истинный механизм пока не ясен.

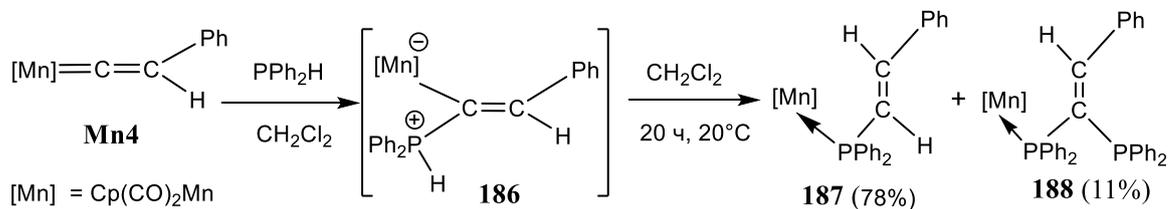


Схема II.62

Если металлоцентр в винилиденовом комплексе хирален, то присоединение фосфина происходит стереоспецифично. Так, PMe_3 атакует винилиденовый лиганд в комплексах $\text{Cp}(\text{NO})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Re}=\text{C}=\text{CRR}'$ (**189а-в**) с *анти*-стороны к PPh_3 лиганду с образованием фосфониовинильных аддуктов **190а-в** [111] (схема II.63).

Барьер вращения вокруг связи Re–C_α превышает 18 ккал/моль, что позволяет идентифицировать ротамеры методом ЯМР ¹H.

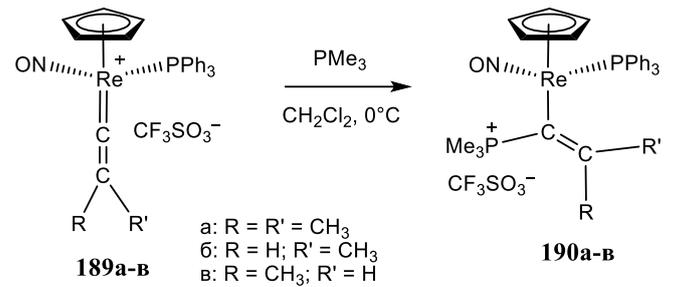


Схема II.63

Описано [112] образование β-фосфониовинильных комплексов [Cr(Ph₃P)₂Ru{E-CHC=C(PPh₃)R}]OTf (**193a-b**), в которых фосфин связан с C_β-атомом винилиденового лиганда, в реакции [Cr(Ph₃P)₂Ru=C=C(H)R]OTf (**191a-b**: R = урацил (а), Ph (б), C₆H₄-*m*-OMe (в)) с избытком PPh₃ (схема II.64). В данном случае реагирующей частицей является алкиновый комплекс **192**, находящийся в равновесии с **191** и атакуемый PPh₃ по интернальному атому. Вероятно, нуклеофильная атака по C_α в **191** затруднена по стерическим причинам.

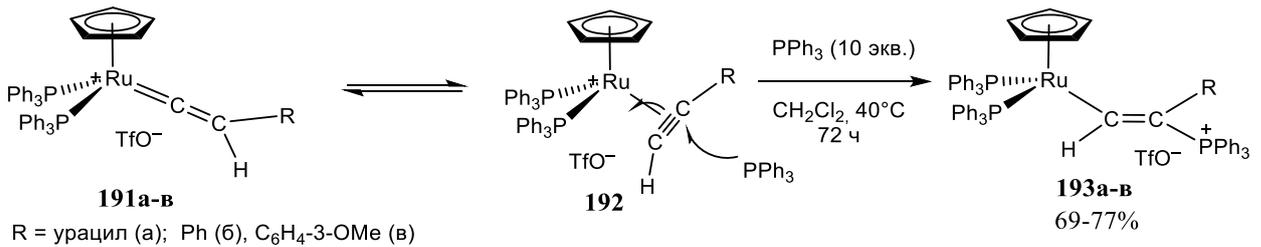


Схема II.64

При нагревании до 100°C в тетрахлорэтане комплекс **193в** превращается в фосфоноолефиновый комплекс **194в** в результате ортометаллирования фенольного кольца PPh₃-лиганда и последующего C,H-восстановительного элиминирования (схема II.65).

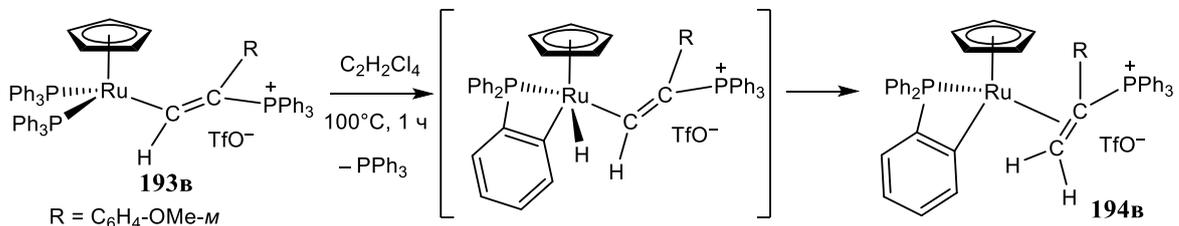


Схема II.65

Аналогичное ортометаллирование наблюдали в [113] при кипячении винилиденовых комплексов [(η⁵-C₅R₅)(PPh₃)₂Ru⁺=C=CH₂]PF₆⁻ (R = H (**195a**), Me (**195б**)) в ацетонитриле как в присутствии PPh₃, так и без него; реакция приводит к образованию фосфониовинильных комплексов [(η⁵-C₅R₅)Ru(PPh₃)(C₆H₄P⁺Ph₂-

$\text{CH}=\text{CH}_2$)] PF_6^- (**198a,б**) (схема II.66). Вероятно, образование **198** протекает через образование фосфониовинильного интермедиата **196**, диссоциацию фосфинового лиганда, ортометаллирование Ph кольца с образованием гидридного интермедиата **197** и C,H-восстановительное элиминирование.

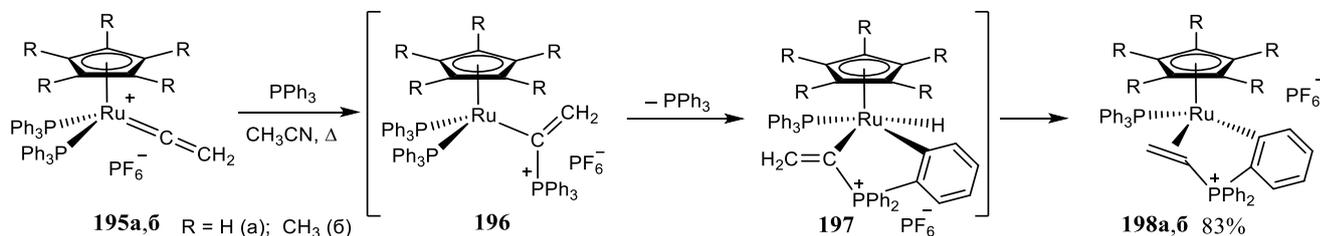


Схема II.66

В случае же винилиденового комплекса с более донорными фосфиновыми лигандами $[\text{Cp}(\text{PPh}_2\text{Me})_2\text{Ru}^+=\text{C}=\text{CH}_2]\text{PF}_6^-$ (**199**) его кипячение в присутствии фосфина приводило к образованию фосфониовинильного аддукта $[\text{Cp}(\text{PPh}_2\text{Me})_2\text{Ru}-\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})=\text{CH}_2]\text{PF}_6^-$ (**200**).

Антонова и сотр. [114] обнаружили, что в реакции винилиденового комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**Mn4**) с фосфитами $\text{P}(\text{OMe})_3$ (а), $\text{P}(\text{OEt})_3$ (б), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (в), $\text{P}(\text{OPh})_3$ (е), $\text{P}(\text{OBu})_3$ (и) и фосфинитами $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ (г) образуются олефиновые комплексы $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-PhCH}=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2\}$ (**Mn19a-в,е,и**) и $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-PhCH}=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{Ph}(\text{OEt})\}$ (**Mn19г**) [114], а в работе [115] они установили образование аналогичных стирилфосфонатных комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-PhCH}=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ (R = Et (**Mn19б**), R = Ph (**Mn19е**)) в реакции **Mn4** с тетрафосфитными комплексами платины $\text{Pt}(\text{P}(\text{OR})_3)_4$. Нами совместно с к.х.н. Чудиным О.С. из группы Антоновой эта реакция была изучена более подробно (см. раздел III.2.3).

Хлорфосфины R_2PCl присоединяются к $\text{Cp}(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2$ (**201**) с образованием η^2 -фосфиновинильных комплексов $\text{Cp}(\text{NO})\text{W}\{\eta^2\text{-C}(\text{PR}'_2)=\text{CH}_2\}$ (R' = Ph (**206a**), Pr^i (**206б**), Bu^t (**206в**)) (схема II.67) [116,117]. Комплексы $\text{Cp}(\text{NO})(\text{CO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}(\text{R})$ (R = Me **202**; R = Ph **203**) реагируют с Ph_2PCl , образуя η^2 -фосфиновинильные комплексы $\text{Cp}(\text{NO})\text{W}\{\eta^2\text{-C}(\text{PPh}_2)=\text{CH}(\text{R})\}$ (R = Me **207a**) и $\text{Cp}(\text{NO})\text{W}\{\eta^2\text{-C}(\text{PPh}_2)=\text{CH}(\text{Ph})\}$ (**208a**). Аналогичные комплексы $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\{\eta^2\text{-Ph}_2\text{P}-\text{C}=\text{CH}_2\}$ также получены депротонированием η^2 -фосфинокарбенового

комплекса $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{PPh}_2][\text{BPh}_4]$ [118] диэтиламидом лития или $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{PPh}_2][\text{BF}_4]$ триэтиламинол [75]. Образование комплексов **206-208**, вероятно, начинается с образования интермедиата **204**, в котором происходит перенос хлора на атом металла и элиминирование CO.

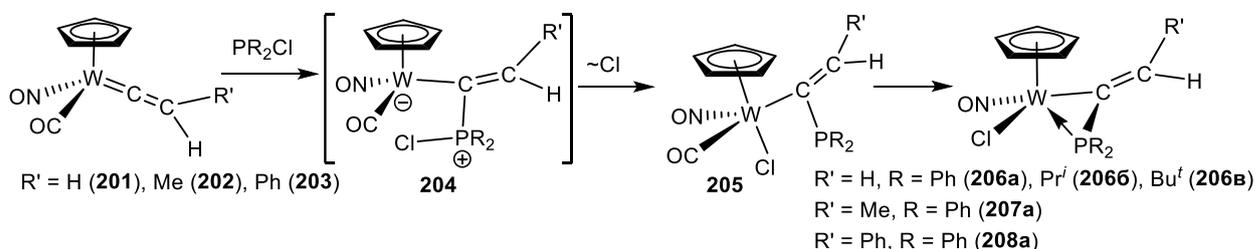


Схема II.67

В работе [119] получены фосфиновинилиденные комплексы $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CHPR}_2$ (**210** $\text{R} = \text{Ph}$; **211** $\text{R} = \text{Mes}$), в которых фосфиновый атом может присоединяться по α -атому другого винилиденового комплекса $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{H}$ (а), Ph (б), Tol (в)) (**201**, **202**, **209**) с образованием биядерных комплексов **212a-в**, **213a-в** (схема II.68).

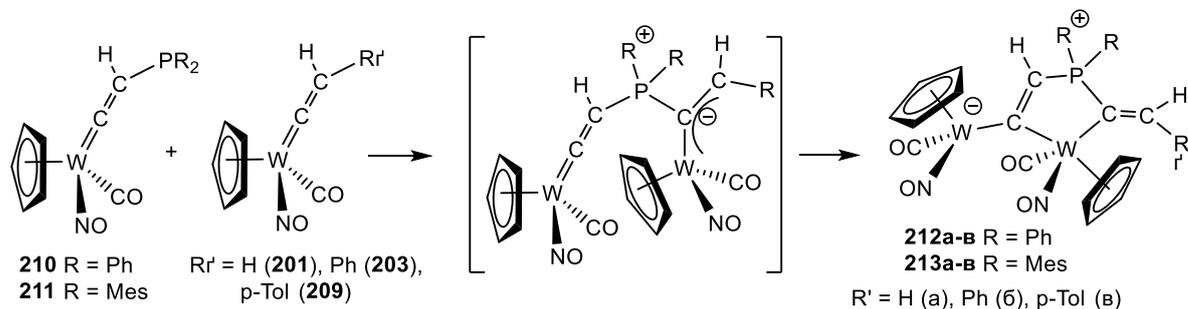


Схема II.68

В реакции фенилвинилиденового комплекса **203** с фосфаалкенами $\text{RP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$, Cy) получены фосфаалленовые комплексы $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}\{\eta^2\text{-RP}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$ ($\text{R} = \text{Bu}^t$ **214a**; $\text{R} = \text{Cy}$ **214б**) наряду с карбеновым комплексом $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{-C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2$ (**215**) [120]. В реакции **203** с арсаалкеном $\text{Bu}^t\text{C}(\text{O})\text{-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ образуется арсаалленовый комплекс $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}\{\eta^2\text{-Bu}^t\text{C}(\text{O})\text{-As}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$ (**216**) и карбеновый комплекс **215** (схема II.69), а в реакции с ферриоарсаалкеном $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}\text{-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ образуются комплекс **215**, элементный мышьяк и димер $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ [121]. По мнению авторов, реакция с арсаалкенами начинается с атаки атома мышьяка по

винилиденовому α -углероду с образованием цвиттер-иона **216**. Замыкание цикла и высвобождение карбена $:C(NMe_2)_2$ приводят к конечному продукту **217**.

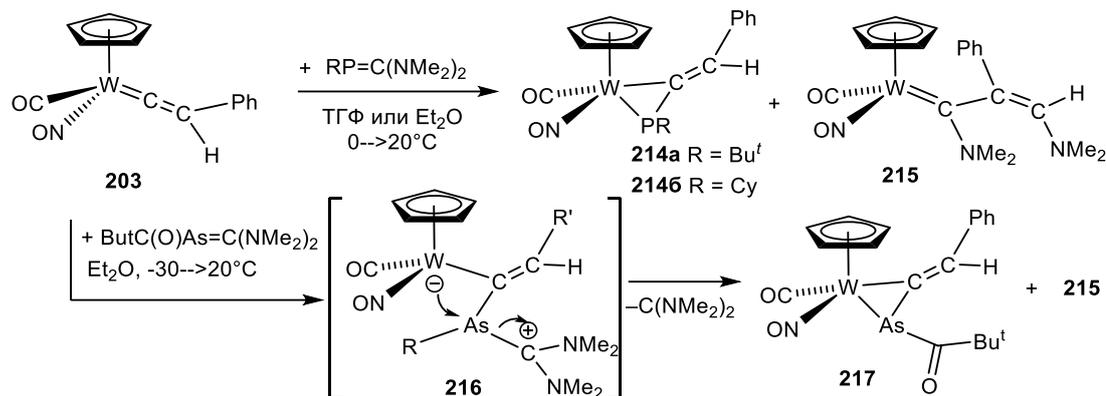


Схема II.69

Фосфалкены $RP=C(NMe_2)_2$ ($R = t\text{-Bu}, Cy$) реагируют с винилиденовым комплексом $Cp(CO)(NO)W=C=CH_2$ (**201**) с образованием η^2 -фосфаалленовых комплексов $Cp(CO)(NO)W\{\eta^2-RP=C=CH_2\}$ ($R = Bu^t$ **218a**; $R = Cy$ **218b**) [120]. В реакции арсаалкенов $RAs=C(NMe_2)_2$ ($R = Bu^tC(O), Cp^*(CO)_2Fe$) с комплексом $Cp(CO)(NO)W=C=C(H)Bu^t$ (**219**) образуются арсаалленовые комплексы $Cp(CO)(NO)W\{\eta^2-RAs=C=C(H)Bu^t\}$ ($R = Bu^tC(O)$ **220a**; $R = Cp^*(CO)_2Fe$) **220b**) [121].

II.3. Реакции алленилиденовых комплексов с фосфорными нуклеофилами

Добавление двойных связей к винилиденовому лиганду расширяет данный класс соединений до алленилиденовых и кумулиенилиденовых комплексов $M=C(=C)_n=CR_2$, в которых появляются дополнительные реакционные центры. Реакционная способность этих комплексов рассмотрена в обзорах [99, 122, 123]. Особенностью алленилиденовых комплексов $M=C=C=CR_2$ является наличие двух электрофильных центров C_α и C_γ и одного нуклеофильного центра C_β . Это обуславливает возможность нуклеофильной атаки по атомам C_α и C_γ и электрофильной атаки по C_β . Атака нуклеофила по алленилиденовому лиганду, в зависимости от его природы, может протекать как зарядо- или орбитально-контролируемый процесс. Согласно расчету [124] в катионе $[Cp(PH_3)(CO)Ru=C=C=CH_2]^+$ алленилиденовый лиганд вносит определяющий вклад (60%) в структуру НСМО (C_α -23%, C_β -6%, C_γ -31%) и поэтому полагают, что

региоселективность нуклеофильной атаки в алленилиденовых комплексах преимущественно определяется орбитальным контролем. Поскольку величины зарядов на углеродных атомах быстро убывают от C_α к C_γ , то атака на C_α характерна для жестких нуклеофилов, чаще всего в конкуренции с атакой по C_γ (орбитальный контроль). Атака по C_α может быть стерически блокирована лигандным окружением металла. В общем, закономерности нуклеофильного присоединения к алленилиденовому лиганду, в первую очередь соотношение продуктов атаки нуклеофилов по C_α и C_γ , зависят от ряда факторов (заряд и координационное окружение металла, геометрия заместителей у алленилиденового комплекса, природа лигандов и т. д.).

Впервые о присоединении Р-нуклеофилов к алленилиденовым комплексам сообщалось в [125]: присоединение PPh_3 к $(CO)_5M=C=C=CPr^i_2$ ($M = Cr, W$) (**221,222**) приводило к α -фосфониоалленильным аддуктам $(CO)_5M^--C(Ph_3P^+)=C=CPr^i_2$ (**223,224**) (схема II.70).

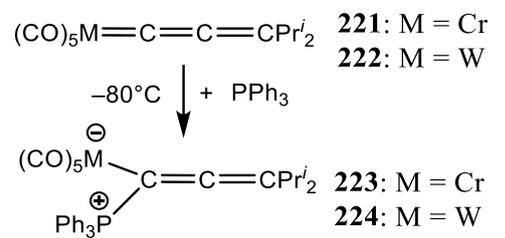


Схема II.70

Изучены реакции алленилиденового комплекса хрома $(CO)_5Cr=C=C=C(C_6H_4NMe_2-4)_2$ (**225**) с различными фосфинами [126]. PMe_3 присоединяется по алленилиденовому C_α -атому с образованием аддукта $(CO)_5Cr^--C(P^+Me_3)=C=C(C_6H_4NMe_2-4)_2$ (**226a**). Аналогичный аддукт **226b** с $HPPH_2$ при комнатной температуре медленно превращается в алленилфосфиновый комплекс **227**. Аддукт с мезитилфосфином **226в** идентифицирован не был, поскольку быстро изомеризуется в алкинилфосфиновый комплекс **228** (схема II.71).

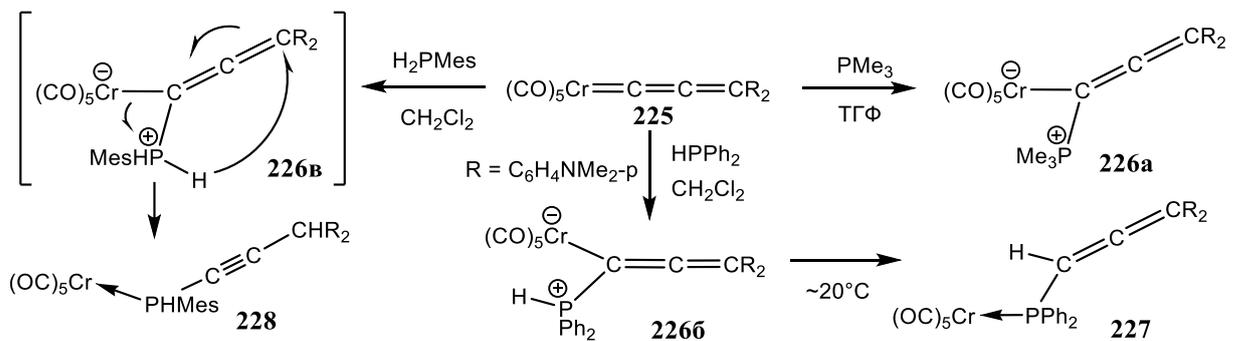


Схема II.71

В реакции с избытком HPh_2 алленилиденовый комплекс хрома **229** вначале дает аддукт $(\text{CO})_5\text{Cr}^- - \text{C}^+(\text{PR}_3) = \text{C} = \text{C}(\text{o-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$ (**230**), который в хлористом метиле превращается в биядерный бисфосфиновый комплекс **231** в результате $\text{P}, \text{C}_\alpha$ -переноса протона (возможно через металл) и димеризации по типу $[2 + 2]$ циклоприсоединения по связи $\text{C}_\beta = \text{C}_\gamma$. (схема II.72).

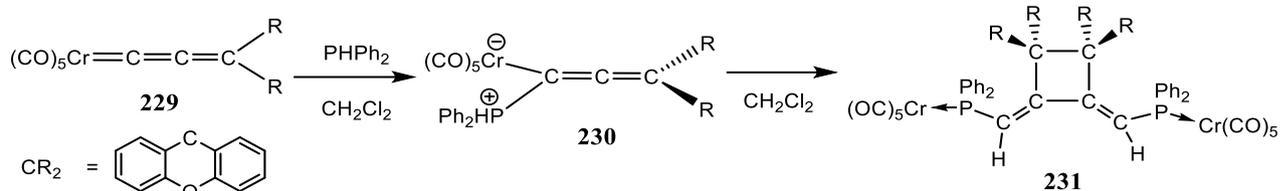


Схема II.72

Добавление триметилфосфина к γ -аминоалленилиденовому комплексу $(\text{CO})_5\text{W} = \text{C} = \text{C} = \text{CPh}(\text{NMe}_2)$ (**232**) [127] приводит к образованию α -фосфониоалленильного аддукта $(\text{CO})_5\text{W}^- - \text{C}^+(\text{PMe}_3) = \text{C} = \text{CPh}(\text{NMe}_2)$ (**233**).

Берке и соавт. [128] сообщали, что третичные фосфины PPh_3 и PEt_3 присоединяются по алленилиденовому C_γ -атому в $\text{Cr}'(\text{CO})_2\text{Mn} = \text{C} = \text{C} = \text{CR}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**234**), ^tBu (**235**)). Иной результат получен в работе [105], где на основе данных РСА для аддукта $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}^+(\text{PPh}_3) = \text{C} = \text{CPh}_2$ (**Mn11r**) установлено, что атака PPh_3 происходит по C_α -атому в $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn} = \text{C} = \text{C} = \text{CPh}_2$ (**Mn1**); нами установлено аналогичное направление атаки фосфинов к комплексу **Mn1** и исследовано протонирование полученных аддуктов [129] (раздел III.2 главы «Обсуждение результатов»).

Кадьерно и сотр. [130,131] установили, что в реакциях фосфинов с алленилиденовыми комплексами $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{L})_2\text{Ru} = \text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{R})\text{Ph}][\text{PF}_6]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{L}_2 = (\text{PPh}_3)_2$ (**236a**), dppe (**236b**), dppm (**236v**); $\text{R} = \text{H}$, $\text{L}_2 = (\text{PPh}_3)_2$ (**237a**)) инденильный лиганд направляет атаку фосфина по C_γ ; возможность протекания реакции зависит от стерической нагруженности заместителей в P -нуклеофиле и алленилиденовом лиганде (схема II.73). Монозамещенный алленилиденовый комплекс **237a** в реакциях с PMe_3 , PMe_2Ph , PMePh_2 и PPh_3 дает γ -фосфониоалкинильные аддукты **240a-243a**, а дифенилалленилиденовый комплекс **236a** реагирует только с PMe_3 и PMe_2Ph , давая аддукты **238a** и **239a**, но не реагирует с PMePh_2 и PPh_3 даже в кипящем ТГФ.

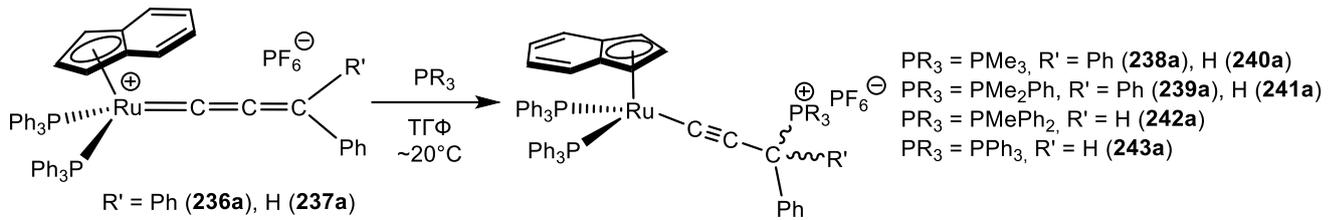


Схема II.73

Дифенилалленилиденовые комплексы **236б,в** с дифосфиновыми лигандами также реагируют с PMe_3 , давая фосфониоалкинильные аддукты **238б,в** (схема II.74). Аддукт **238в** в ТГФ медленно переходит в термодинамически более устойчивый фосфониоалленильный изомер **244в**. Взаимодействие комплекса **236в** со стерически более нагруженным PMe_2Ph сразу приводит к фосфониоалленильному комплексу **245в**. В сравнении с этим, реакция дпре-производного **236б** дает смесь фосфониоалкинильного **238б** и фосфониоалленильного **245б** комплексов, причем региоселективное проведение реакции оказалось невозможным.

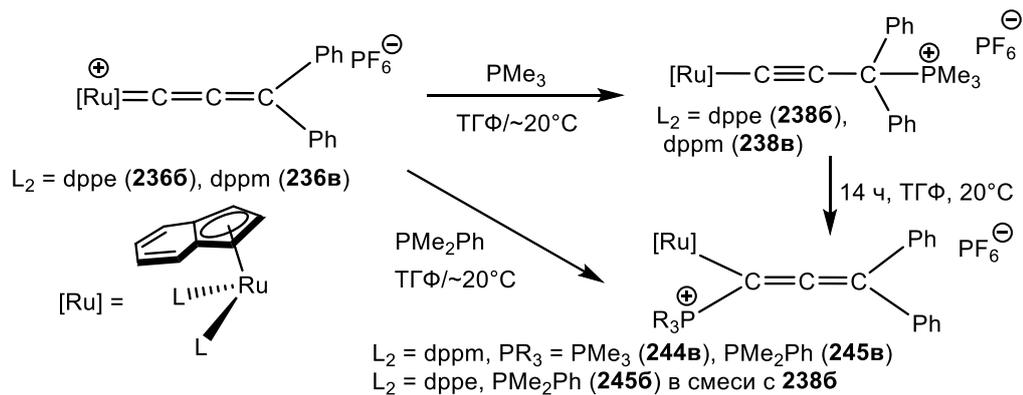


Схема II.74

В отличие от инденильных комплексов **236**, их Ср-аналог с менее объемными

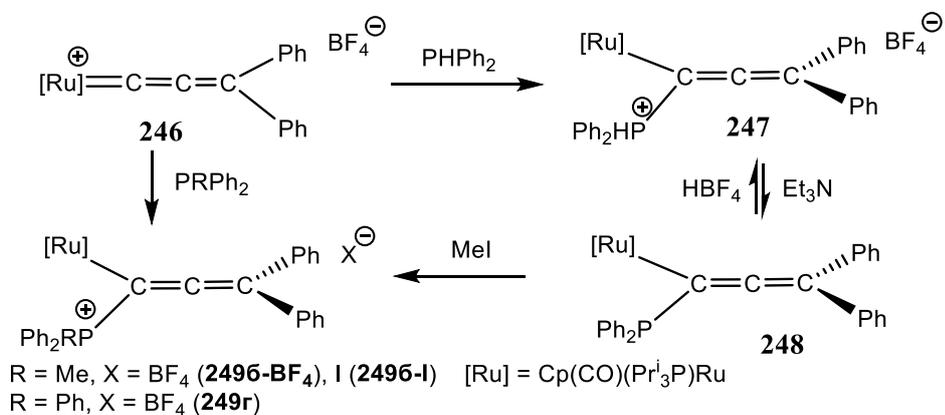


Схема II.75

лигандами $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2]\text{BF}_4$ (**246**) присоединяет HPPh_2 , PMePh_2 и PPh_3 исключительно по C_α -атому алленилиденового лиганда (схема II.75) [132]. Дифенилфосфиновый аддукт $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)\text{Ru}-\text{C}(\text{P}^+\text{HPh}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2]\text{BF}_4$ (**247**) депротонируется Et_3N до фосфиноалленильного комплекса $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)\text{Ru}-\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**248**), который обратно протонируется в **247** либо может быть превращен в PMePh_2 -производное **2496-I** при обработке йодистым метилом.

Направление атаки Р-нуклеофилов для Cr-замещенного алленилиденового комплекса рутения объясняется стерическими предпочтениями фосфинов. Так, теоретические расчеты [132] на уровне теории MP2 для модельных соединений $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PH}_3)\text{Ru}\{\text{C}(\text{P}^+\text{H}_3)=\text{C}=\text{CH}_2\}$ и $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PH}_3)\text{Ru}\{\text{C}\equiv\text{CCH}_2(\text{P}^+\text{H}_3)\}$ показывают, что оба изомера соответствуют минимумам на ППЭ и разница в энергиях между ними составляет всего лишь 3 ккал/моль.

Перучини и соавт. [133] установили, что третичные фосфины реагируют с алленилиденовым комплексом рения $[(\text{triphos})(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2]\text{OTf}$ (**250**) ($\text{triphos} = \text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$), давая γ -фосфониоалкинильные комплексы **251a-в**, которые при более высокой температуре превращаются в α -фосфониоалленильные изомеры $[(\text{triphos})(\text{CO})_2\text{Re}-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2]\text{OTf}$ (**252a-в**) (схема II.76). Реакция с более стерически нагруженным PPh_3 не идет в кипящих CHCl_3 , ТГФ и диоксане, а также при нагревании до 110°C в ДМСО или ДМФА.

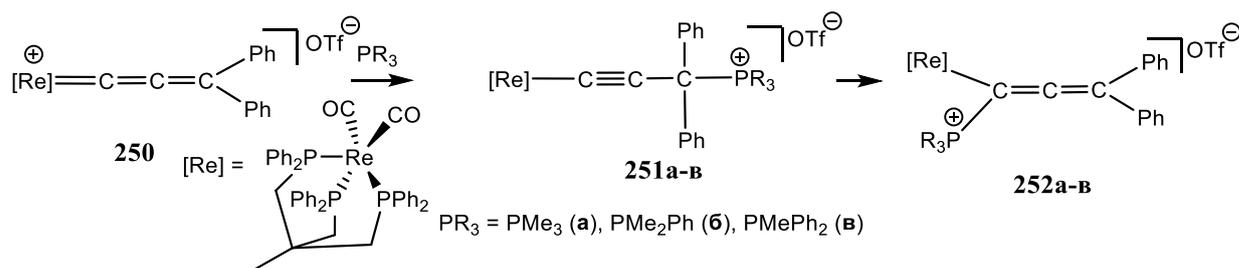


Схема II.76

В этой же работе [133] показано, что реакции **250** с вторичным HPPh_2 и первичными фосфинами $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{Fc}$ протекают через γ -фосфониоалкинильный $[(\text{triphos})(\text{CO})_2\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CPh}_2(\text{P}^+\text{HPh}_2)]\text{OTf}$ (**251г**) и α -фосфониоалленильный $[(\text{triphos})(\text{CO})_2\text{Re}-\text{C}^+(\text{P}^+\text{HPh}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2]\text{OTf}$ (**252г**) интермедиаты (схема II.77). При повышении температуры в **252г** происходит 1,3-Р,С-перенос протона с

образованием фосфониобутадиенильного производного $[(\text{triphos})\text{CO})_2\text{Re}[\text{C}(=\text{PPh}_2)\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]]\text{OTf}$ (**253г**). В случае $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{Fc}$ получающийся фосфониобутадиенильный комплекс **253д** при нагревании до 50°C изомеризуется в η^1 -P-фосфабутадиеновый комплекс **254**.

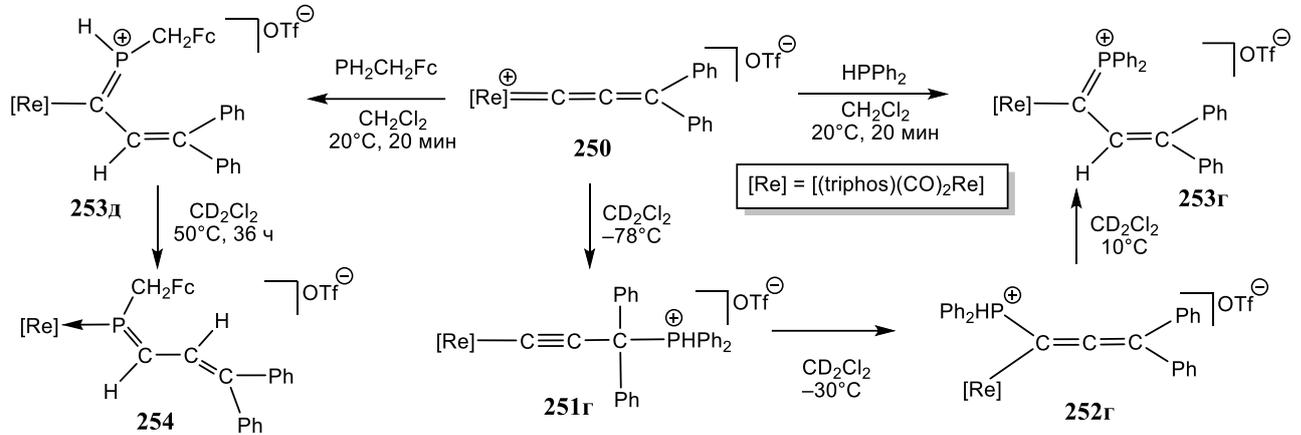


Схема II.77

В работе [134] исследовали реакции катионного $[\text{TrRu}(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PTA})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ (**255**) и нейтрального алленилиденового комплексов $[\text{TrRuCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PTA})]$ (**256**) (Tr = гидротрис(пиразолил)борат; PTA = 1,3,5-триаза-7-фосфаадамantan) с PPh_3 , PPh_2Me и PTA. Показано, что при взаимодействии с PPh_2Me или PTA как катионный (**255**), так и нейтральный (**256**) алленилиденовые комплексы региоселективно присоединяют фосфин по C_α -атому с образованием σ -алленилфосфониевых комплексов **257а,б** и **258а,б** (схема II.78), причем в случае нейтрального комплекса **256** реакция идет до конца, а для более стерически нагруженных комплексов **255** и **256** наблюдается равновесие присоединение-диссоциация. Оба комплекса не реагировали с PPh_3 .

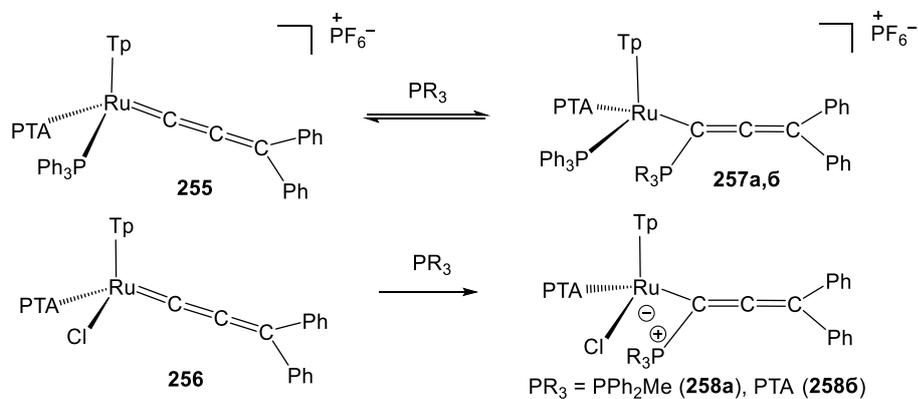


Схема II.78

В [135] показана возможность обратного превращения γ -фосфониоацетилидного комплекса (**261**), полученного реакцией $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}$ (**259**) с 1,6-диеном в присутствии KPF_6 и PPh_3 , в алленилиденный комплекс **260** при обработке диметилацетилендикарбоксилатом (схема II.79).

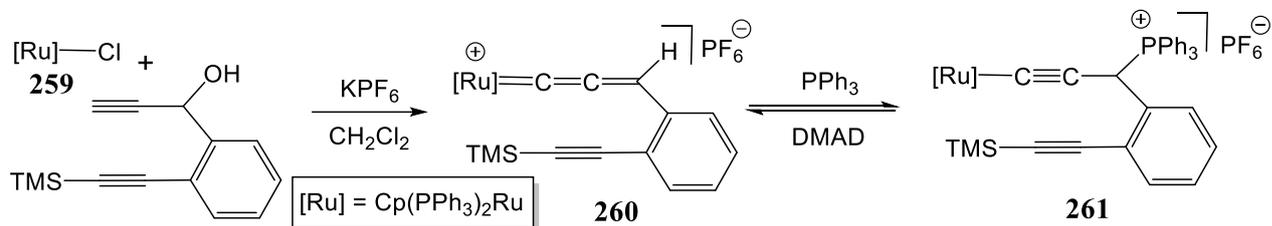


Схема II.79

Найдено, что алленилиденный комплекс родия **262** реагирует с терминальными алкинами $\text{HC}\equiv\text{CR}'$ в бензоле при 10°C , образуя продукты C-C-P сочетания – η^3 -фосфониоаллильные комплексы $[\text{RhCl}\{\eta^3\text{-анти-CH}(\text{PPr}^i_3)\text{C}(\text{R}')\text{-C}=\text{C}=\text{CPh}_2\}(\text{PPr}^i_3)]$ (**265а-в**) (схема II.80) [136]. В работе [137] описаны примеры окислительно-индуцированного сочетания алленилиденного и фосфинового лигандов. Так, при обработке дифенилалленилиденного комплекса **262** хлором образуется α -фосфониоалленильный комплекс с тремя хлоридными лигандами $[\text{RhCl}_3\{\text{C}(\text{PPr}^i_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}(\text{PPr}^i_3)]$ (**264**); аналогичные α -фосфониоалленильные комплексы $[\text{RhCl}_3\{\text{C}(\text{PPr}^i_3)=\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{R}'\}(\text{PPr}^i_3)]$ (**264-268**) получены в реакции алленилиденных комплексов $[\text{RhCl}(\text{PPr}^i_3)_2\{\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{Ph}\}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**262**), *o*-Tol (**263**), *n*-анизил (**264**)) с PhICl_2 .

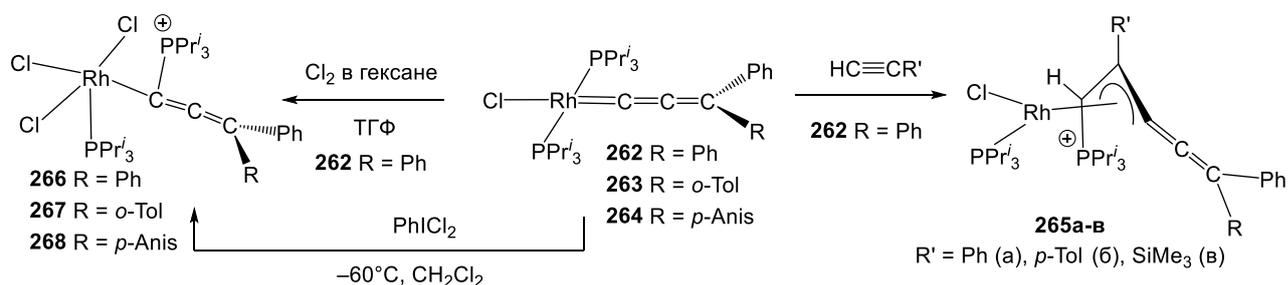


Схема II.80

(Карбонил)алленилиденные комплексы могут также реагировать с фосфинами по пути лигандного обмена. Например, дифенилфосфиноферроцен вытесняет одну молекулу CO при облучении алленилиденного комплекса

$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}(\text{Et}))$ (**269**) в ТГФ при -20°C , давая гетеробиядерный комплекс $(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Fc})\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}(\text{Et}))$ (**270**) (схема II.81) [138].

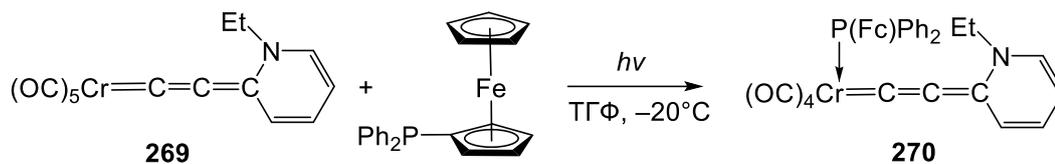


Схема II.81

II.4. Заключительные замечания

В обзоре показано, что в реакциях карбеновых комплексов переходных металлов с фосфорорганическими нуклеофилами возможно образование соединений, которые трудно получить стандартными методами органической химии. Начальная стадия этих реакций – это чаще всего нуклеофильное присоединение Р-донора к α -карбеновому углероду (« γ -альтернатива» есть только у алленилиденовых и алкенил/алкинилкарбеновых комплексов, и она реализуется, когда присоединение по C_γ является стерически более предпочтительным: при пространственных затруднениях, создаваемых лигандным окружением у атома металла или объемными заместителями в фосфорном нуклеофиле). Результатом такого присоединения является существенная модификация реакционной способности исходного карбенового комплекса, причем эта модификация в большой степени определяется структурой фосфорного нуклеофила, заместителями в карбеновом лиганде и лигандным окружением металла. Понижение порядка связи М–С в аддуктах до единичного делает возможным протекание реакций миграционного внедрения. Вместе с тем резко облегчается электрофильная атака по ставшему более основным металлу. Аддукты третичных фосфинов часто могут быть выделены в индивидуальном виде. В случае других Р-доноров, например, R_2PX ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$), аддукты испытывают дальнейшие превращения в зависимости от природы групп X. Накопленный опыт позволяет уверенно генерировать аддукты карбеновых, винилиденовых и алленилиденовых комплексов с фосфорными нуклеофилами (схема II.82).

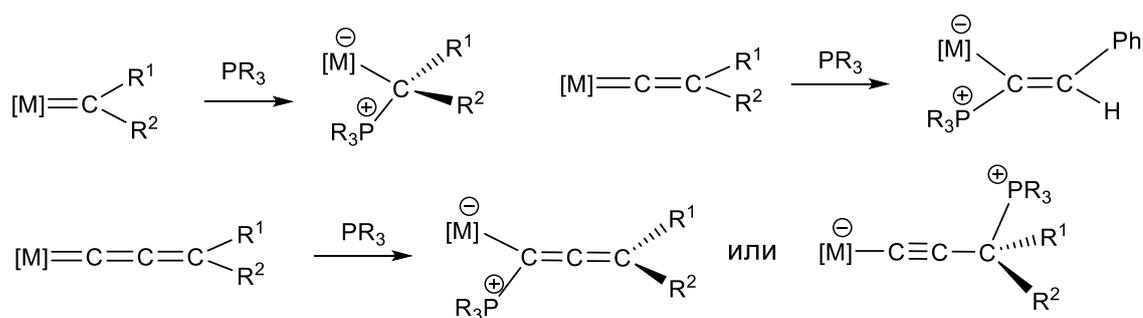


Схема II.82

В контексте задач настоящей диссертации наибольший интерес представляет генерирование аддуктов Р-доноров, содержащих у атома фосфора протонодонорные фрагменты. Простейший такой случай представляют аддукты вторичных фосфинов, $X = H$ (схема II.83). В них возможен перенос водорода от атома фосфора к α -углероду и координация атома фосфора по металлу, что для карбеновых комплексов **271** в итоге дает фосфиновые комплексы $L_nM \leftarrow PR_2CHR^1R^2$ (**275**). В формальном отношении это диотропная перегруппировка [34]. Примеры таких превращений можно найти на схемах II.3, II.12, II.22, II.71, II.72 и II.77. Механизм такого превращения является дискуссионным, но есть веские основания полагать, что процесс идет по схеме II.83 как последовательность стадий образования водородной связи фосфониевого протона с металлом $R_2P^+ - H \cdots M$ в аддукте **272** (стадия (a)), переноса протона на металл с образованием гидроида **273** (стадия (b)), восстановительного элиминирования (стадия (c)) и образования связи $M-P$ (стадия (d)).

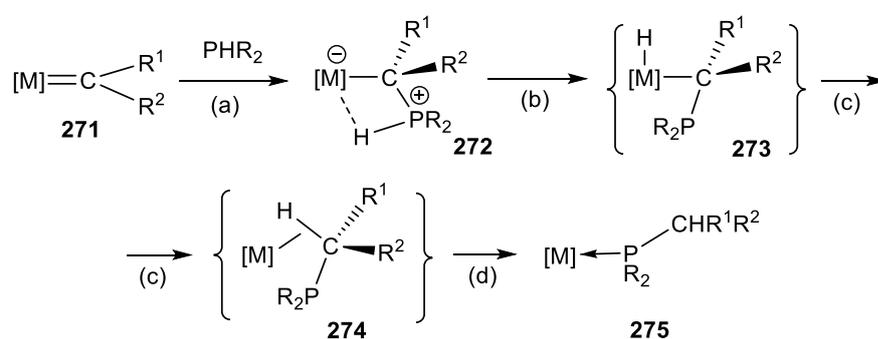


Схема II.83

Другим интересным случаем являются гидроксифосфониевые интермедиаты типа **276**. В литературе такие примеры отсутствуют. Их образование возможно в реакциях карбеновых, винилиденовых и

алленилиденовых комплексов с окисями вторичных фосфинов $R_2P(O)H$ при достаточной заселенности таутомерной гидроксифосфиновой формы R_2P-OH . В аддуктах **276** образование водородной связи $\equiv P^+-O-H \cdots M^-$ достаточно вероятно вследствие пятичленной структуры переходного состояния (схема II.84).

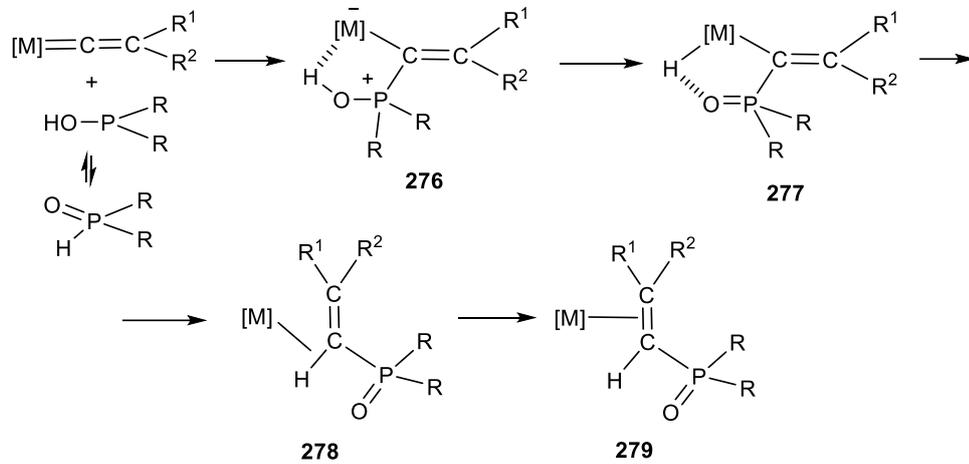


Схема II.84

Полный перенос протона на металл с образованием гидроида **277** и последующее C,H-восстановительное элиминирование должны привести к образованию фосфорилалкеновых комплексов **279**. Поиск процессов фосфорилирования винилиденовых и алленилиденовых комплексов составляет одну из задач этой работы.

III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данная диссертационная работа состоит из трех частей. Первая часть посвящена разработке и улучшению способов синтеза винилиденовых и алленилиденовых комплексов марганца и рения. Вторая часть работы посвящена исследованию взаимодействия винилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения с третичными, вторичными фосфинами, бидентатными фосфинами, фосфитами, фосфонитами, фосфинитами и гидрофосфорильными соединениями. Третья часть работы посвящена исследованию катализаторов электрохимического восстановления протона до H_2 . Толчком к этому послужило наблюдение каталитических токов при исследовании электрохимического поведения алленилиденового комплекса марганца $Cp(CO)_2Mn=C=C=CPh_2$ (**Mn1**) и винилиденового комплекса $Cp(CO)(Ph_3P)Mn=C=C(H)Ph$ (**Mn6**) в присутствии кислоты [139, 140], на основании чего предложена концепция лиганд-центрированного катализа восстановления протона.

III.1. Синтез исходных соединений

III.1.1. Синтез алленилиденовых комплексов марганца

Вначале мы планировали синтезировать алленилиденовые комплексы марганца и рения $Cp(CO)_2M=C=C=C(R)Ph$ (**Mn1**, **Re1** R = Ph; **Mn2**, **Re2** R = H) для исследования их реакций с фосфинами. Известен [141] способ получения **Mn1** из $HC\equiv C-COOMe$ и ЦТМ (схема III.1). В этом методе получают π -алкиновый комплекс $Cp(CO)_2Mn\{\eta^2-HC\equiv C-C(O)OMe\}$, обрабатывают его 3 экв. $PhLi$ и образующийся интермедиат $Cp(CO)_2Mn^-C\equiv C-C(O^-)Ph_2$ вводят в реакцию с фосгеном. Конечный продукт $Cp(CO)_2Mn=C=C=C(Ph)_2$ (**Mn1**) выделяют низкотемпературной хроматографией на Al_2O_3 . В препаративном отношении этот метод не удобен из-за необходимости выделения неустойчивого π -комплекса и использования токсичного фосгена.

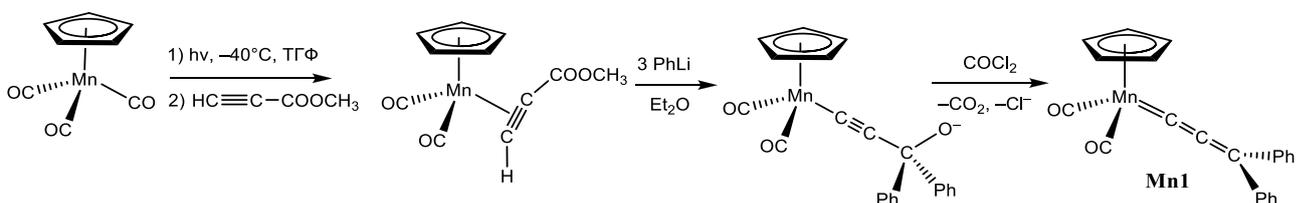


Схема III.1 – Синтез **Mn1** из ЦТМ, метилпропиолата, фениллития и фосгена.

Большинство из известных алленилиденовых комплексов получено по методу J.P. Selegue [142] (схема III.2), которые впервые получил $[\text{Cp}(\text{PMe}_3)_2\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2][\text{PF}_6]$ (**Ru1**) реакцией $\text{Cp}(\text{PMe}_3)_2\text{RuCl}$ с дифенилпропинолом. Этот метод включает координацию алкина по металлу, АВП с образованием винилиденового комплекса $[\text{Cp}(\text{PMe}_3)_2\text{Ru}=\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2][\text{PF}_6]$ и последующее отщепление воды. Применительно к **Mn1** такой подход впервые описан в диссертации О.С. Жванко [143]. Однако наши попытки воспроизвести указанную методику не позволяли выделить алленилиденный комплекс без продуктов разложения на колонке.

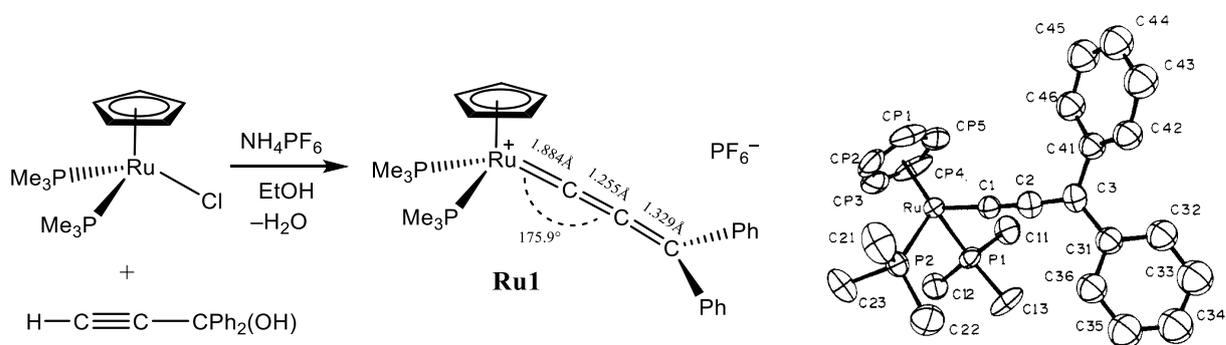


Схема III.2 – Первый алленилиденный комплекс, полученный из дифенилпропинола [142].

В поисках воспроизводимого метода получения алленилиденовых комплексов опробовано несколько подходов. В одном из них предполагалось получить алкенилкарбеновые комплексы $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{OEt})-\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{Ph}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) взаимодействием бензальдегида или бензофенона с анионным комплексом $\text{Li}^+[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}_2]^-$. Этот подход удалось реализовать для получения комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn2**) по схеме III.3, который получали только *in situ* и сразу вводили в исследуемую реакцию, т.к. при упаривании его раствора в гексане он разлагается. Аналогично получен $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}(\text{OEt})-\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$, но последующее элиминирование этокси-группы под действием BCl_3 или Me_3SiOTf приводило лишь к следовым количествам $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re2**) из-за неустойчивости в условиях реакции. Для дифенилалленилиденного комплекса **Mn1** данный подход не работает, поскольку по отношению к аниону $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}_2]^-$ бензофенон выступает в роли окислителя (при его добавлении появляется фиолетовая окраска кетильного

анион-радикала) и после обработки смеси водным NH_4Cl выделен исходный карбеновый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}_3$.

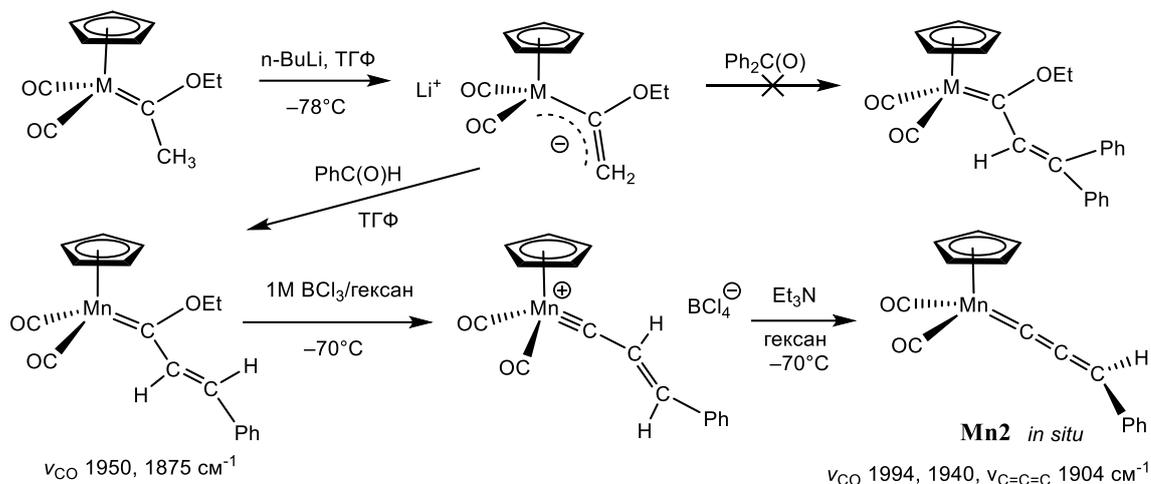


Схема III.3 – Синтез монофенилалленилиденового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn2**).

Поэтому для получения **Mn1** нами использована методика О.С. Жванко [143], являющаяся разновидностью метода Selegue (схема III.2), с дополнительными модификациями при выделении конечного продукта. В этом методе (схема III.4) первоначально генерированный облучением ЦТМ в ТГФ комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TGF})$ обрабатывают 1,1-дифенил-2-пропин-1-олом.

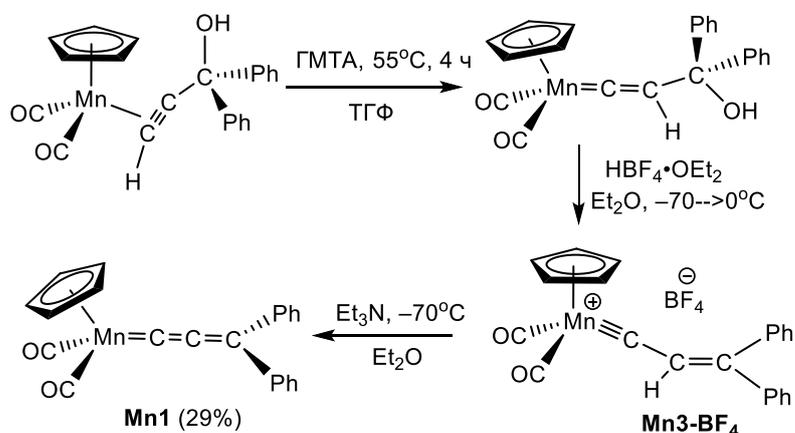


Схема III.4 – Синтез алленилиденового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**).

Катализируемая уротропином (55°C) АВП π -алкинового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2\}$ (ν_{CO} 1964 (с.), 1900 (с.), $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 1840 cm^{-1} (сл.)) приводит по данным ИК-спектроскопии к смеси винилиденового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$ (ν_{CO} 1996 (с.), 1946 (с.), $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1646 cm^{-1} (ср.)) и алленилиденового комплекса **Mn1** (ν_{CO} 1980, 1940, $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ 1896 cm^{-1} (сл.)). Данную смесь не разделяют, а обрабатывают $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ в диэтиловом эфире, получая

карбиновый комплекс $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4$ (**Mn3-BF₄**) [144]. Его депротонирование триэтиламино в диэтиловом эфире приводит к образованию целового **Mn1** (схема III.4). Такой прием позволяет выделить продукт без хроматографической очистки.

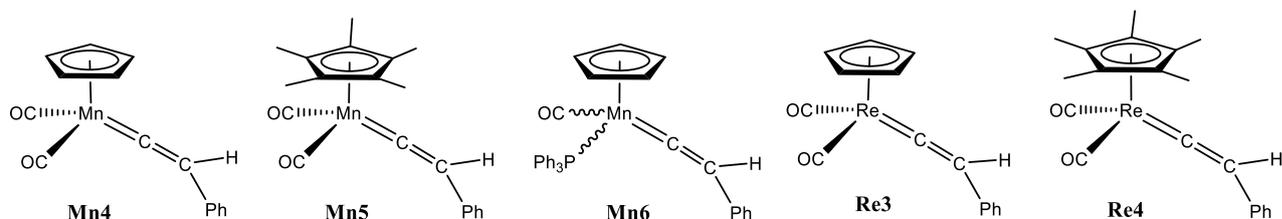
Мы также изучили возможность получения комплекса **Mn1** с использованием в качестве C_3 -синтона – 3-триметилсилилокси-1,1-дифенил-2-пропина, полагая, что введение TMS-защиты повысит устойчивость винилиденового интермедиата $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{Ph}_2$ на стадии хроматографии. Однако такая защита не оказала какого-либо влияния на его устойчивость при хроматографии. Тем не менее, использование приема, когда конечную смесь не разделяют хроматографически, а обрабатывают сначала кислотой, а затем основанием, при применении в качестве исходного соединения $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{Ph}_2$ также позволяет получать алленилиденовый комплекс $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**) в чистом виде с выходом ~30%.

Попытка распространить разработанную для **Mn1** методику на рениевый аналог $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Re1**) не дала результата. Фотохимическое генерирование π -алкинового комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2-\text{HC}\equiv\text{CH}-\text{CPh}_2\text{OH}\}$ или $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2-\text{HC}\equiv\text{CH}-\text{CPh}_2\text{OSiMe}_3\}$ и последующая АВП протекают с низким выходом и неселективно (что видно по существенному уменьшению интенсивности полос и появлению большого набора полос в области метал-карбонильных колебаний) и приводят к сложноразделимой смеси продуктов.

В связи с этим основным объектом для изучения выбран устойчивый дифенил-алленилиденовый комплекс марганца **Mn1**. Монозамещенный аналог $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn2**) из-за меньшей стабильности изучен лишь в реакции с PPh_2Me .

III.1.2. Синтез фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения

В качестве модельных винилиденовых комплексов выбраны комплексы марганца **Mn4-Mn6** и рения **Re3, Re4**. Предполагалось, что такой набор комплексов позволит исследовать влияние природы лиганда и металла на их реакционную способность и электрохимические свойства.



Фенилвинилиденные комплексы **Mn4**, **Re3** впервые получены с невысокими выходами в ИНЭОС АН СССР А.Б. Антоновой при взаимодействии $\text{CrM}(\text{CO})_3$ ($\text{M}=\text{Mn}$, Re) с фенилацетиленом при УФ-облучении и последующей перегруппировке π -ацетиленовых комплексов в соответствующие винилиденные под действием основания (схема III.5) [90, 145].

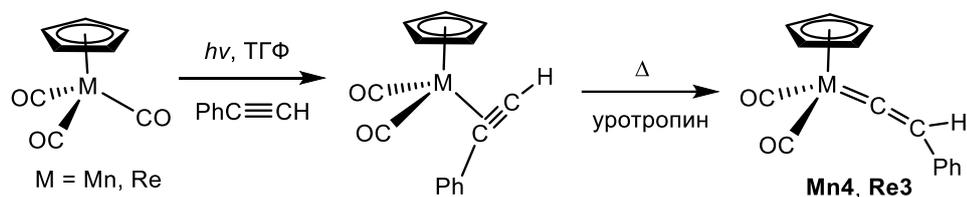


Схема III.5 – Ацетилен-винилиденная перегруппировка на комплексах марганца и рения.

На первоначальном этапе по этому методу мы получали винилиденные комплексы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4**), $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn5**), $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re3**), $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re4**), но высоких воспроизводимых выходов удалось достичь только для пентаметилзамещенного комплекса марганца **Mn5**. Для других комплексов, особенно комплексов рения, выходы оказались низкими, несмотря на попытки улучшить их подбором оснований, растворителей, температурного режима реакции. Не удалось существенно увеличивать загрузки, поскольку масштабируемость фотохимического генерирования π -алкинового комплекса ограничивалась размером кварцевого реактора. Кроме того, при синтезе **Mn4** и **Re3** (схема III.5) помимо целевых фенилвинилиденных комплексов образовывались и побочные продукты: биядерные комплексы с мостиковым фенилвинилиденным лигандом $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}]_2\{\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$ и мостиковым бисвинилиденным лигандом $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{-C}(\text{Ph})=\text{C}=\text{M}(\text{CO})_2\text{Cr}$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re). Поэтому для их разделения требуется трудоемкая хроматография, в результате чего выход целевых **Mn4** и **Re3** был низким.

Мы попытались найти более лучший метод синтеза винилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$). Толчком к этому послужило краткое сообщение Винтера [146] о синтезе $\text{Cr}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ обработкой $\text{Cr}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ бензиллитием и последующей реакцией образующегося анионного комплекса с AcCl . В указанной статье дана только общая схема синтеза без приведения методики и выхода продукта. Оказалось, что данный подход применим и для синтеза $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4**, **Re3**). По известной методике [147] получали $\text{PhCH}_2\text{Li}\cdot\text{TMEDA}$, который при взаимодействии с ЦТМ или ЦТР в диэтиловом эфире при комнатной температуре дает анионные бензилацетатные комплексы $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}^--\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$). Обработка AcCl дает (бензил)карбеновые интермедиаты $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{OAc})\text{CH}_2\text{Ph}$, быстро превращающиеся под действием присутствующего в системе основания (TMEDA или добавленный Et_3N) в фенилвинилиденовые комплексы **Mn4** или **Re3** (схема III.6).

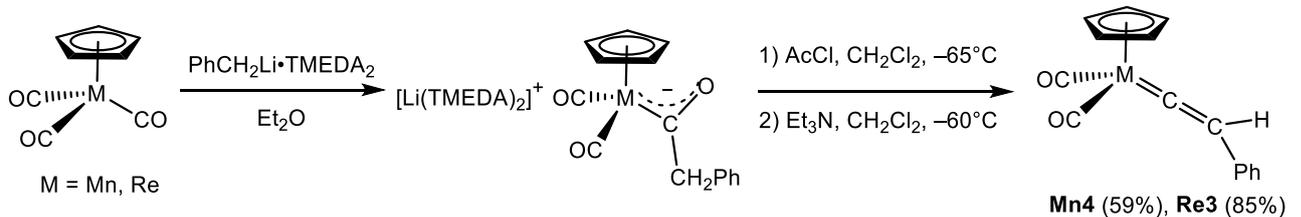


Схема III.6 – Синтез винилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4**, **Re3**).

В данном методе винилиденовый комплекс **Mn4** после двойной перекристаллизации из гексана получали с выходом 59%, а ренийевый аналог **Re3** – с выходом 85%. Эта реакция не требует специального фотохимического реактора и может быть легко масштабирована.

Винилиденовый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn6**) получали замещением CO на трифенилфосфин при УФ-облучении **Mn4** в бензоле [148] (схема III.7). Мы немного изменили методику, проводя внешнее облучение лампой ДРЛ-400 в колбе Шленка из молибденового стекла с рубашкой для водяного охлаждения. В таких условиях для полной реакции достаточно 20 мин. После хроматографического разделения **Mn6** выделен с выходом ~50%, наряду с целевым продуктом также выделен комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Mn}$.

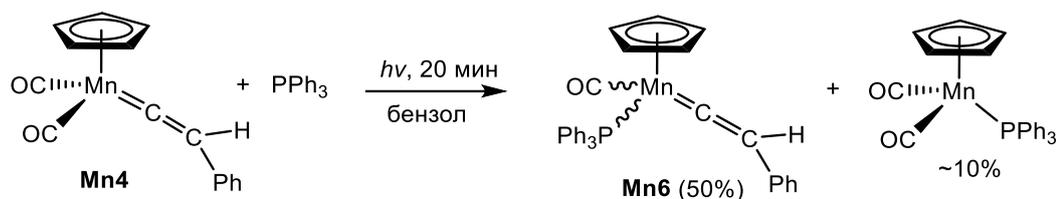


Схема III.7 – Синтез винилиденового комплекса $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn6**).

Синтез винилиденового комплекса $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re4**) оказался трудоемким. Метод с использованием бензиллития (схема III.6) для **Re4** оказался нерабочим и его получали фотохимически. Фотолизом раствора $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ в ТГФ и последующим замещением ТГФ в образующемся $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}(\text{ТГФ})$ на фенилацетилен получали π -алкиновый комплекс $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh}\}$ (1956, 1884 см^{-1}). При нагревании полученного раствора в ТГФ при 60°C в ИК-спектре появляются полосы винилиденового комплекса **Re4** ($1982, 1914\text{ см}^{-1}$), но реакция не доходит до конца даже через сутки. Образуется равновесная смесь указанных комплексов. Дальнейшее нагревание приводило только к разложению целого продукта. Варьирование оснований (Et_3N , DBU, уротропин) не позволило сместить равновесие в сторону **Re4** и его выход не превышал 3-5%. Результат удалось немного улучшить заменой ТГФ на толуол на стадии АВП: после нагревания в толуоле при 100°C в течение 10–15 ч и хроматографии **Re4** был выделен с выходом $\sim 25\%$.

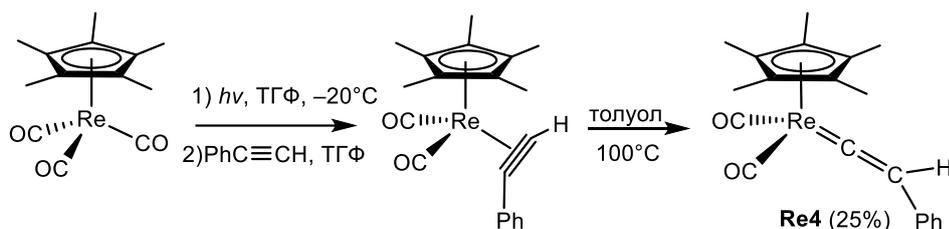


Схема III.8 – Синтез винилиденового комплекса $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re4**).

III.1.3. Синтез σ -алкинильных комплексов железа

В рамках работы по поиску катализаторов ЭВП были синтезированы комплексы $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe1** $\text{L} = \text{CO}$; **Fe2** $\text{L} = \text{PPh}_3$). Для получения $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe1**) использован простой и удобный метод синтеза [149] из $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ и фенилацетилена при катализе йодидом меди(I). УФ-облучением **Fe1** в бензоле в присутствии PPh_3 осуществлена замена CO группы и получен комплекс $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ (**Fe2**) (схема III.9).

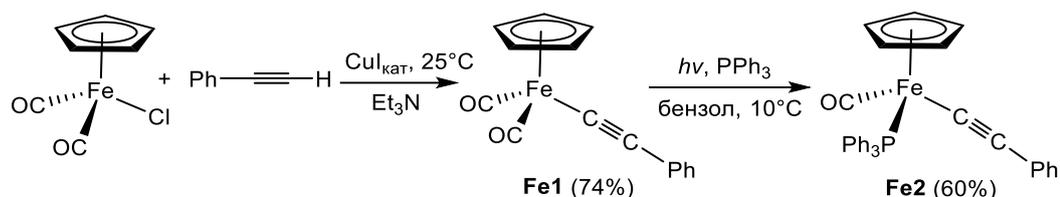


Схема III.9 – Синтез σ -алкинильных комплексов железа $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$.

III.2. Реакции винилиденовых и алленилиденовых комплексов марганца и рения с фосфорными нуклеофилами

III.2.1. Реакции винилиденовых комплексов Mn и Re с третичными фосфинами

Прологом диссертационной работы послужили исследования реакций винилиденовых комплексов марганца и рения $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4**, **Re3**) с третичными фосфинами, выполненные соискателем совместно с Кривых В.В.² До настоящей работы было известно об о присоединении трифенилфосфина к винилиденовым комплексам **Mn4** и **Re3** с образованием аддуктов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}^--\text{C}^+(\text{PPh}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn7г** $\text{M} = \text{Mn}$; **Re5г** $\text{M} = \text{Re}$), однако они были охарактеризованы только ИК-спектрами [150]. В настоящей работе с хорошими выходами получены σ -фосфониостирильные комплексы $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}^--\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ **Mn7a-в**; $\text{M} = \text{Re}$ **Re5a,в**) после добавления третичного фосфина к растворам **Mn4** и **Re3** в гексане и перемешивания смеси при комнатной температуре в течение 1 ч (схема III.10). Комплексы **Mn7a-в** и **Re5a,в** выпадают в гексане в осадок и выделяются в аналитически чистом виде. Попытка выделить аддукты с винилиденовыми комплексами $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn5**) и $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn6**) не увенчалась успехом. Так, при добавлении PPhMe_2 к гексановому раствору **Mn5** судя по ИК-спектрам образуется аддукт $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}(\text{P}^+\text{PhMe}_2)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$, очень чувствительный к окислению, который при растворении в хлористом метиле испытывает дальнейшие превращения. А в случае $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn6**) фосфиновый лиганд стерически препятствует присоединению фосфина и одновременно понижает

² Часть этих результатов была представлена Кривых В.В. в докторской диссертации [152], но поскольку работа выполнялась совместно и опубликована в соавторстве [151], то мы посчитали уместным изложить этот материал для цельного представления реакционной способности винилиденовых комплексов в отношении разных Р-нуклеофилов.

электрофильность карбенового атома, в результате чего образование аддуктов для этого комплекса не наблюдалось.

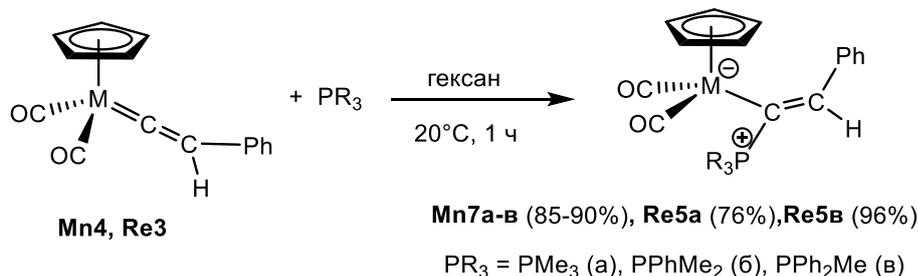


Схема III.10 – Синтез σ -фосфониостирильных аддуктов $\text{Cr}(\text{CO})\text{M}^-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$.

Методом ИК и ЯМР спектроскопии установлено, что для некоторых аддуктов в растворе устанавливается равновесие с продуктами диссоциации на исходный винилиденовый комплекс и фосфин, которое зависит как от природы металла, так и от нуклеофильности фосфина. Так, Ph_3P -аддукт **Mn7г** в хлористом метиле или ТГФ по данным ИК-спектров диссоциирует на ~90%. Аддукт **Mn4** с PPh_2Me диссоциирует на ~10% в ТГФ при комнатной температуре, тогда как его ренийевый аналог **Re5в** не диссоциирует в растворе. Продуктов диссоциации также не наблюдалось для комплексов **Mn7a,б** и **Re5a**, полученных из более нуклеофильных диметилфенил- и триметилфосфинов. (*Z*)-геометрия комплексов **Mn7a-в**, **Re5a,в** установлена методом ЯМР ^1H . Значения $^3J_{\text{H,P}}$ (40–44 Гц) близки к таковым ($^3J_{\text{H,P(цис)}}$ 40–43 Гц; $^3J_{\text{H,P(транс)}}$ 68–74 Гц) для структурно близких комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{CH}_2$ (R = Me, Et) [153].

При добавлении $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ к раствору аддукта **Mn7в** в дихлорметане при -70°C получен η^2 -фосфониоалкеновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-E-H}^+(\text{PPh}_2\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4^-$ (**Mn8в**) с хорошим выходом. ЯМР характеристика этого комплекса осложнялась присутствием парамагнитных примесей Mn(II) , вероятно возникавших в результате кислотно-индуцируемого окисления. Отделиться от них удалось низкотемпературной хроматографией на силикагеле. Удобнее протонировать комплексы **Mn7a-в** в диэтиловом эфире при -70°C , что приводит к выпадению в осадок целевых соединений $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-E-H}^+(\text{PR}_3)\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4^-$ (**Mn8a-в**) в чистом виде без парамагнитных примесей. Комплексы рения **Re8a,в** получены аналогично с высокими выходами (схема

III.11). Значения $^3J_{\text{H,H}} = 11\text{--}12$ Гц, $^3J_{\text{H,P}} = 17\text{--}18$ Гц и $^2J_{\text{H,P}} = 7.5\text{--}7.7$ Гц указывают на (*E*)-конфигурацию алкенового лиганда в комплексах **Mn8a-в**, **Re6a,в** [154].

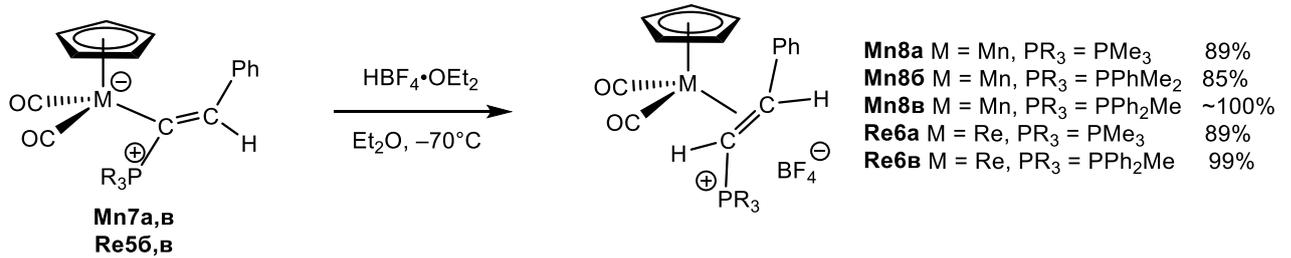


Схема III.11 – Синтез фосфоноалкеновых комплексов **Mn8a-в**, **Re6a,в**.

Формально результат превращения **Mn7**→**Mn8** соответствует прямому протонированию по связи Mn–C_α. Помимо этого можно априори предположить и другие реакционные маршруты, включающие протонирование по атому C_β фосфоностирильного лиганда с образованием карбенового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)\text{--CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ или протонирование атома металла с образованием гидридного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mn}\text{--C}(\text{P}^+\text{Me}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ и последующий перенос протона на атом C_α с образованием фосфоноалкенового π-комплекса **Mn8** (схема III.12). Для понимания механизма этой реакции Мажугой А.М. проведены расчеты маршрута протонирования фосфоностирильного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{--C}(\text{P}^+\text{Me}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn7a**) методом функционала электронной плотности с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31+G* и в некоторых случаях 6-31++G**.

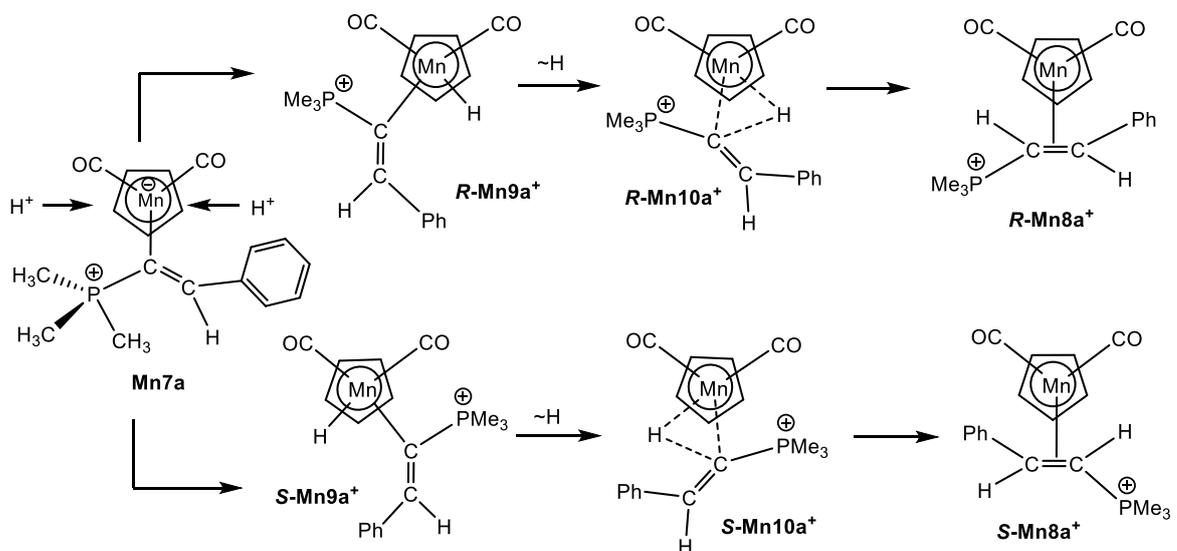


Схема III.12 – Возможные реакционные маршруты при протонировании **Mn7a** по металлу.

На первой стадии происходит безбарьерное (для газовой фазы) присоединение протона к атому металла со стороны стирильной группы (верхняя строка) или с «фосфониевой» стороны (нижняя строка). Образующиеся энантиомерные гидриды $R\text{-Mn9a}^+$ и $S\text{-Mn9a}^+$ (конфигурация относительно расположения лигандов вокруг атома марганца) испытывают низкобарьерное восстановительное элиминирование с образованием агостических комплексов $R\text{-Mn10a}^+$ и $S\text{-Mn10a}^+$, далее очень быстро изомеризирующихся в энантиомерные фосфониоалкеновые катионы $R,S\text{-Mn8a}^+$ и $S,R\text{-Mn8a}^+$, соответственно. Поскольку в прохиральном цвиттер-ионе Mn7a присоединение протона к металлу с обеих сторон равновероятно, то итогом протонирования (схема III.11) является образование рацематных фосфониоалкеновых комплексов марганца Mn8a-в , а также их рениевых аналогов Re6a , Re6в .

Согласно расчетным данным восстановительное элиминирование гидрида $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mn}-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$ (Mn9) протекает настолько легко, что его не удастся идентифицировать методом ЯМР ^1H . Добавление 1.1 экв. TfOH к раствору $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}^+(\text{PPh}_2\text{Me})=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (Mn7в) при -80°C приводило к его превращению в фосфониоалкеновый продукт $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})=\text{CHPh}\}]\text{OTf}^-$ (Mn8в-OTf) без детектируемых гидридных интермедиатов, тогда как протонирование рениевых аналогов Re5a,в приводило к количественному образованию гидридных комплексов $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{H})\text{Re}-\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]\text{OTf}^-$ (Re7a,в) (схема III.13). При температуре выше -30°C Re7в испытывает восстановительное элиминирование, для его PMe_3 -аналога Re7a этот процесс медленно происходит уже при -40°C ($\sim 30\%$ конверсия через 2 ч).

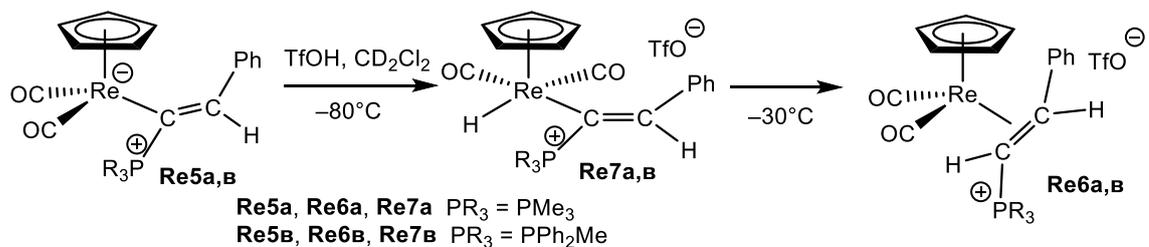


Схема III.13 – Протонирование фосфониостирильных комплексов рения Re5a,в .

Согласно данным ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ рениевые гидридные комплексы Re7a,в существуют в растворе в виде единственных региоизомеров. Присутствие двух

различных CO групп в спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [**Re7a**: 198.5 (уш. с), 191.1 (с); **Re7в**: 195.8 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 7.8$ Гц), 192.5 (с)] указывает на то, что наблюдаемые соединения являются *цис*-гидридами. Сильнопольный сдвиг сигнала CO в каждом случае вероятно соответствует карбонильной группе в *транс*-положении по отношению к σ -фосфониовинильному фрагменту, на что указывает появление КССВ $^3J_{\text{C,P}}$. В спектре 2D NOESY для **Re7в** наблюдается сильный кросс-пик между Me и Ph заместителями PPh_2Me фрагмента, а также кросс-пики гидридного лиганда с PPh_2Me и Cr группами. Эти данные, а также отсутствие КССВ $^3J_{\text{H,P}}$ в сигналах гидридных лигандов позволяют предположить, что гидридные комплексы **Re7a,в** имеют *син*- конформацию, как в расчетном комплексе марганца [*цис*- $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mn}-\text{C}^+(\text{PMe}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$] (**Mn9**).

Таким образом, протонирование σ -фосфониостирильных комплексов марганца и рения (*Z*)- $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}^--\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn7,Re5**) приводит к стереоселективному образованию η^2 -фосфониоалкеновых комплексов [$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}(\eta^2\text{-E-H}^+(\text{PR}_3)\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})\text{]BF}_4$ (**Mn8,Re6**). Расчетные данные для комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}^+(\text{PMe}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn7a**) согласуются с данными ЯМР исследования протонирования TfOH рениевых аддуктов **Re5a,в**, которое приводило вначале к образованию *цис*-гидридных комплексов *цис*- $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{H})\text{Re}-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re7a,в**), устойчивых при температуре ниже -40°C и испытывающих C,H-восстановительное элиминирование с образованием фосфониолефиновых продуктов **Re6** при отогревании.

III.2.2. Аддукты алленилиденовых комплексов Mn с третичными фосфинами

Присоединение третичных фосфинов к алленилиденовому лиганду может протекать обратимо по C_α или C_γ атомам с образованием, соответственно, α -фосфониоалленильных $[\text{M}]^--\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}=\text{CR}_2$ или γ -фосфониоалкинильных $[\text{M}]^--\text{C}\equiv\text{C}-\text{CR}_2^+(\text{PR}_3)$ аддуктов, а в некоторых случаях могут наблюдаться смеси обоих указанных комплексов. Реакции α - или γ -фосфониоалленильных аддуктов до начала настоящей работы оставались малоизученными. Ранее были синтезированы α -фосфониоалленильные комплексы марганца типа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}=\text{CR}_2$ (R = Ph (**Mn11r**) [105], Bu^t (**Mn11д**)), но их протонирование не

изучалось. В настоящей работе из аллениденового комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**) и третичных фосфинов (PPh_2Me , PPhMe_2 , PMe_3 , dppm и dppe) получены цвиттер-ионные аддукты **Mn11a-в,е** и **Mn12** (схема III.14, результаты опубликованы в [129]). Вопреки ожиданиям, результат реакций комплекса **Mn1** с бис(дифенилфосфино)метаном и бис(дифенилфосфино)этаном оказался различным: при любом соотношении реагентов в реакции с dppm образовывался мооядерный аддукт **Mn11е**, а в реакции с dppe – исключительно биядерный аддукт **Mn12**.

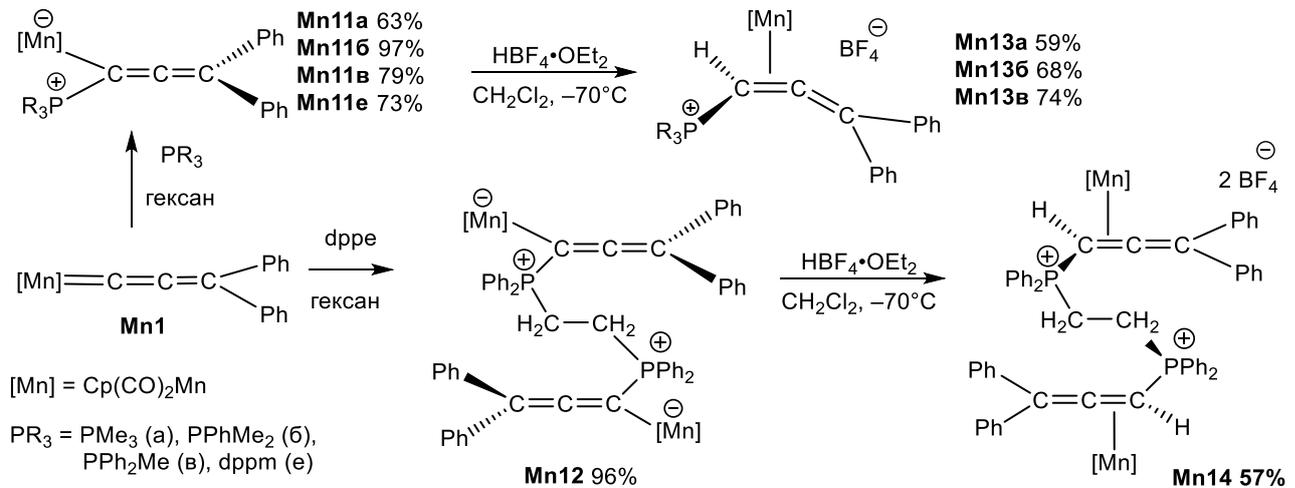


Схема III.14 – Синтез и протонирование α -фосфониоалленильных комплексов **Mn11** и **Mn12**.

Спектральные характеристики **Mn11,12** согласуются с их строением. В ИК-спектрах наблюдаются две полосы ν_{CO} 1894, 1824 cm^{-1} , близкие по положению полосам для фосфонио-алленильного комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^{\ominus}-\text{C}^{\oplus}(\text{PPh}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn11r**) [105] и фосфониостирильных комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^{\ominus}-\text{C}^{\oplus}(\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn7a-в**) и ожидаемым образом сдвинуты в область низких частот по сравнению с полосами ν_{CO} 1994, 1940 cm^{-1} исходного **Mn1**. Сигналы Cp протонов наблюдаются в области 4.2–4.5 м.д.; протоны связанных с фосфором Me групп в комплексах **Mn11a,в** наблюдаются в виде дублетов при 0.92 м.д. ($^2J_{\text{PH}} = 11.3$ Гц) в **Mn11a** и 1.93 м.д. ($^2J_{\text{PH}} = 8.3$ Гц) в **Mn11в**. Фенильные протоны представлены в виде мультиплетов в области 6.9–7.5 м.д. Сигнал атома фосфора в спектрах ЯМР ^{31}P комплексов **Mn11,12** наблюдается в области 12.5–18.0 м.д.

Протонирование фосфониоалленильных аддуктов **Mn11** с помощью $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ приводит к фосфониалленовым комплексам $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2-$

$\text{HC}^+(\text{PR}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}]\text{BF}_4$ (**Mn13a-в**), в которых протон оказывается у связанного с фосфониевой группой атома углерода, а металлофрагмент координирован по несущей фосфониевую группу $\text{C}=\text{C}$ связи (схема III.14). Протонирование биядерного аддукта **Mn12** привело к биядерному комплексу **Mn14**.

Протонирование dppm-аддукта **Mn11e** давало фосфиновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2-\text{C}(\text{H})=\text{C}=\text{CPh}]\text{BF}_4^-$ (**Mn15**) с алленилфосфониевым фрагментом в боковой цепи (схема III.15).

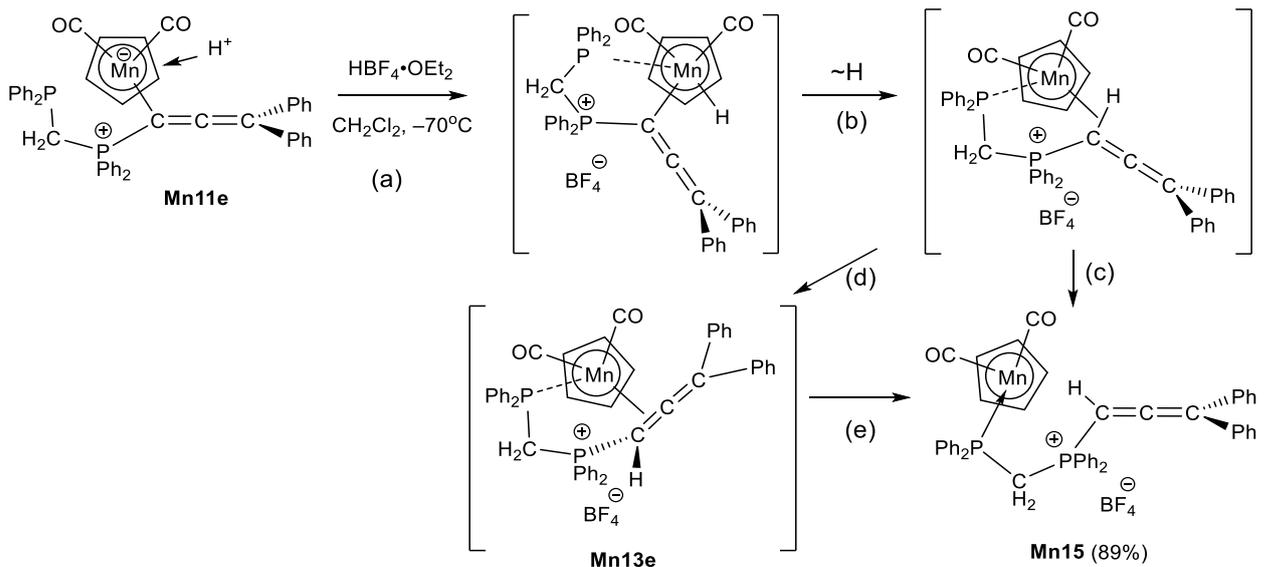
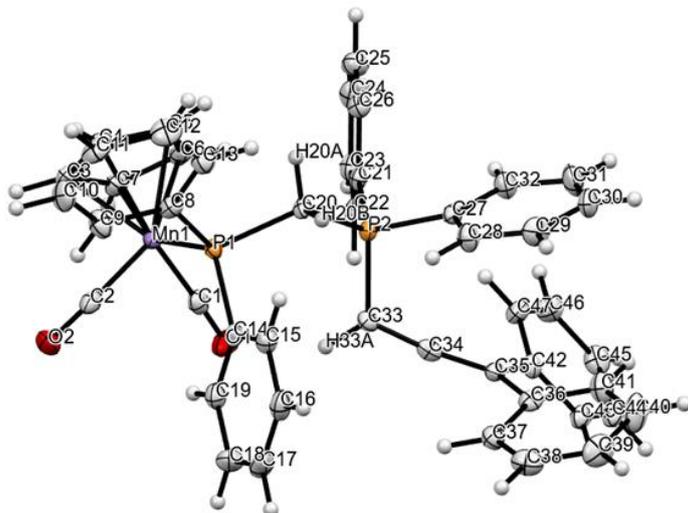


Схема III.15 – Протонирование dppm-аддукта **Mn11e**.

Можно полагать, что протонирование **Mn11e** начинается с образования гидроида $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})-\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$, в котором перенос протона с Mn на C_α происходит либо одновременно с координацией свободного PPh_2 -фрагмента по металлу через агостический интермедиат $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-H}-\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)=\text{C}=\text{CPh}_2\}]\text{BF}_4^-$ (схема III.15, (b) и (c)), либо вначале образуется η^2 -фосфониоалленовый комплекс **Mn13e**, а уже затем алленовый лиганд замещается фосфиновым (схема III.15, (d) и (e)). Путь (a)→(b)→(c) наиболее вероятен, поскольку в случае образования **Mn13e** время жизни этого интермедиата было бы достаточным, чтобы наблюдать его полосы в ИК-спектре реакционной смеси.

Строение **Mn15** подтверждено методом РСА (см. рис. III.1). Комплекс **Mn15** – это первый пример структурно охарактеризованного соединения, в котором фосфониоалленовый фрагмент удален от атома металла. Длины двойных связей $\text{C}(33)-\text{C}(34)$ (1.307(3) Å) и $\text{C}(34)-\text{C}(35)$ (1.314(3) Å) в алленовом фрагменте **Mn15**

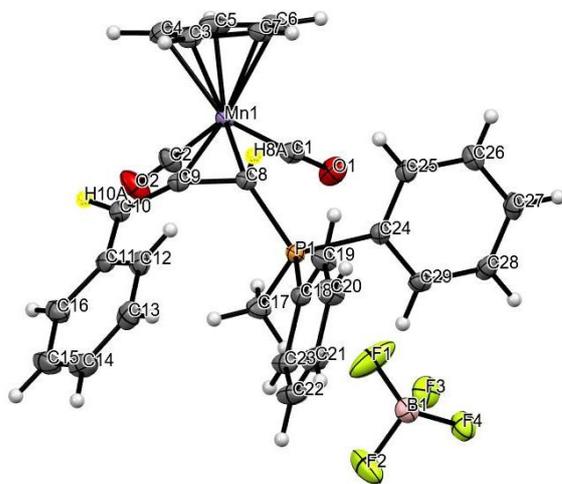
сопоставимы с таковыми в свободных алленах (1.308 Å) [155] и в комплексе $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}^+(\text{PPh}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2$ [105] (1.303(3) и 1.328(3) Å, соответственно). Алленовые атомы углерода в **Mn15** слегка отклонены от линейности (угол C(33)-C(34)-C(35) 172.2(3)°).



Анион BF_4^- не показан для ясности. Основные длины связей (Å) и углы (°): Mn(1)-C(1) 1.768(2), Mn(1)-C(2) 1.772(2), Mn(1)-P(1) 2.2118(7), C(33)-C(34) 1.307(3), C(34)-C(35) 1.315(3), C(1)-Mn(1)-C(2) 91.6(1), C(1)-Mn(1)-P(1) 97.9(1), C(2)-Mn(1)-P(1) 92.1(1), C(33)-C(34)-C(35) 172.2(2).

Рис. III.1 – Строение молекулы $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2 - \text{C}(\text{H})=\text{C}=\text{CPh}]\text{BF}_4^-$ (**Mn15**)

Мы также изучили реакцию PPh_2Me с монофенилалленилиденным комплексом $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn2**). Комплекс **Mn2** в условиях его получения оказывается неустойчивым, поэтому его генерировали *in situ* и сразу добавляли PPh_2Me . Полученный аддукт $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}^+(\text{PPh}_2\text{Me})=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn16в**) протонировали $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, получая фосфониоалленовый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}]\text{BF}_4^-$ (**Mn17в**) (схема III.16). Строение молекулы **Mn17в** установлено методом РСА (рис. III.2).



Основные длины связей (Å) и углы (°): Mn1-C1 1.8042(18), Mn1-C2 1.7830(17), Mn1-C8 2.1282(16), Mn1-C9 2.0263(16), C8-C9 1.412(2), C1-O1 1.152(2), C2-O2 1.151(1), C9-C10 1.331(2), C2-Mn1-C1 86.07(8), C8-C9-C10 144.82(16)

Рис. III.2 – Строение молекулы $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}]\text{BF}_4^-$ (**Mn17в**)

Аналогичный комплекс с координацией металла по фосфорзамещенной двойной связи (1,2-изомер) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}(\text{P}^+\text{Ph}_3)=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}]\text{BF}_4$ (**Mn17r**) получен из η^2 -пропинольного комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}\}$, который генерировали из ЦТМ и фенолпропинола облучением в эфире и обрабатывали затем одновременно $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ и PPh_3 . Строение **Mn17r** определено на основании ИК, ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C спектров и данных РСА (рис. III.3).

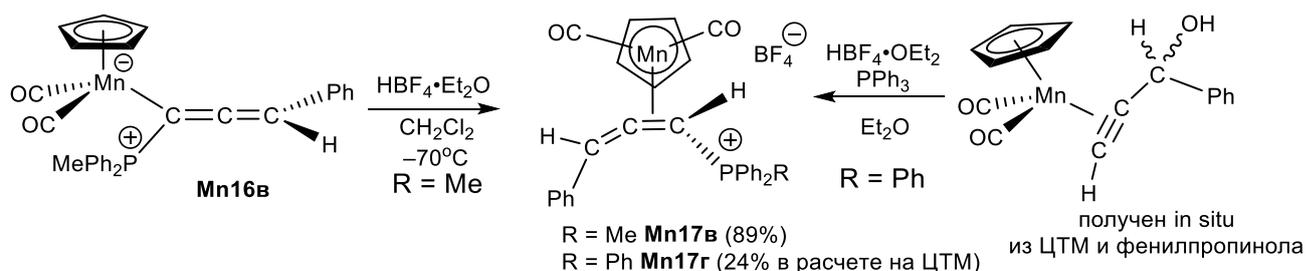
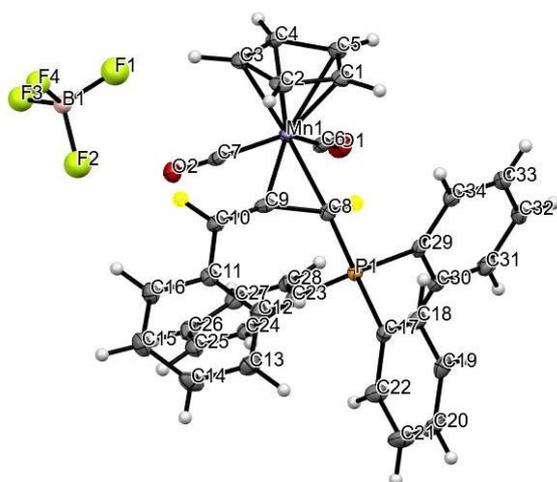


Схема III.16 – Синтез фосфониоалленового комплекса **Mn17v**.



Основные длины связей (Å) и углы (°):
 $\text{Mn1}-\text{C6}$ 1.815(2), $\text{Mn1}-\text{C7}$ 1.787(4), $\text{Mn1}-\text{C8}$ 2.136(3), $\text{Mn1}-\text{C9}$ 2.014(3), $\text{C6}-\text{O1}$ 1.145(3), $\text{C7}-\text{O2}$ 1.147(4), $\text{C8}-\text{P1}$ 1.791(3), $\text{C8}-\text{C9}$ 1.416(5), $\text{C9}-\text{C10}$ 1.319(4), $\text{C6}-\text{Mn1}-\text{C7}$ 85.6(1), $\text{C8}-\text{C9}-\text{C10}$ 149.3(3)

Рис. III.3 – Строение молекулы $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}(\text{P}^+\text{Ph}_3)=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}]\text{BF}_4^-$ (**Mn17r**)

Ранее [156–158] в аналогичной реакции с незамещенным η^2 -пропинольным комплексом $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2(\text{OH})\}$ получен 2,3-изомер $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-2,3-HC}(\text{P}^+\text{Ph}_3)=\text{C}=\text{CH}_2\}]\text{BF}_4$, а в реакции с η^2 -диметилпропинольным комплексом – 1,2-изомер $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-1,2-HC}(\text{P}^+\text{Ph}_3)=\text{C}=\text{CMe}_2\}]\text{BF}_4$.

Таким образом, показано, что присоединение третичных фосфинов к алленилиденовым комплексам марганца $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}$ (**Mn1,2**) протекает селективно по C_α -атому с образованием α -фосфониоалленильных комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}(\text{P}^+\text{R}^1_3)=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}$ (**Mn11**, **Mn16**). Их протонирование

приводит к фосфониоалленовым $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-(1,2)-HC}^+(\text{PR}^1_3)=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}\}$ (**Mn13**, **Mn17**)), а не к (винил)фосфониокарбеновым $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}^+(\text{PR}^1_3)\text{-HC}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}$ комплексам, которые могли бы получаться при протонировании по атому C_β алленильного лиганда. Можно предположить, что реакция протекает по такому же маршруту, как и протонирование структурно похожих фосфониовинильных аддуктов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn7**) (см. схему III.12), т.е. через присоединение протона по атому металла с последующим C_βH -восстановительным элиминированием в гидридных интермедиатах $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mn}-\text{C}^+(\text{PR}^1_3)=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}$. Полученные $\eta^2\text{-(1,2)}$ -фосфониоалленовые комплексы оказываются стереохимически жесткими и не изомеризуются в соответствующие $\eta^2\text{-(2,3)}$ -изомеры при комнатной температуре. Полагаем, что найденная реакция может быть использована в качестве простого и селективного метода получения фосфониоалленовых комплексов других металлов.

III.2.3. Реакции винилиденовых комплексов Mn и Re с P-OR нуклеофилами

III.2.3.1. Реакции винилиденового комплекса Mn с P-OR нуклеофилами

Исследования реакций винилиденовых комплексов с фосфорными нуклеофилами были продолжены нами для соединений со связью P-OR [159]. Для комплекса **Mn4** в группе А.Б. Антоновой были исследованы реакции с рядом фосфитов $\text{P}(\text{OR})_3$ [114] и показано образование в этих реакциях η^2 -стирилфосфонатных комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-PhCH}=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2\}$. Формальный итог реакций состоит в присоединении к C_α -винилиденовому атому водорода и фрагмента $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$. Было ясно, что в ходе процесса одна из связей O-R фосфита расщепляется, но механизм реакции и источник водородного атома оставались неясными. Нами совместно с Чудиным О.С. из группы А.Б. Антоновой (ИХХТ СО РАН) проведено более детальное исследование данных реакций, что позволило установить строение промежуточных продуктов и пролить свет на механизм процесса.

Нами найдено, что взаимодействие комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4**) с фосфитами $\text{P}(\text{OR})_3$ и диэтилфенилфосфонитом $\text{PhP}(\text{OEt})_2$ в гексане при

температуре от -30 до -25°C приводит селективно к квазифосфониостирильным аддуктам $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}^+[\text{PR}'(\text{OR})_2]=\text{CHPh}$ (**Mn18a-г**) (схема III.17).

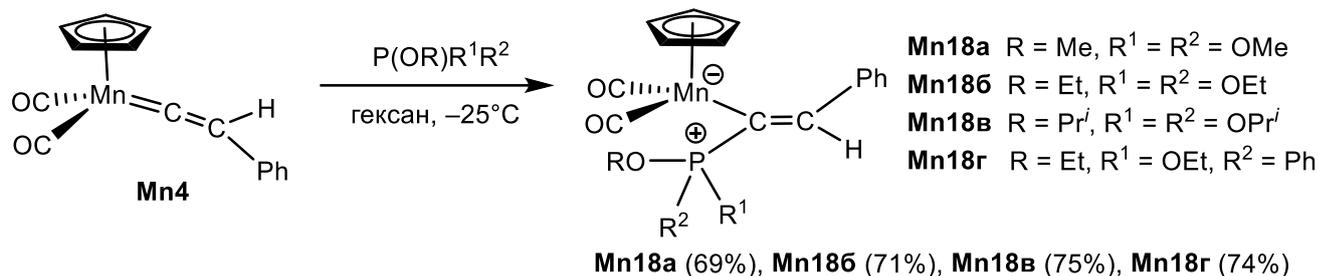
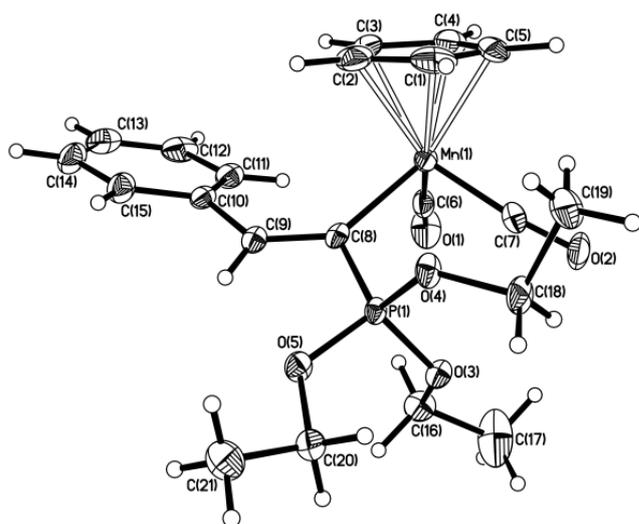


Схема III.17 – Синтез квазифосфониостирильных комплексов марганца **Mn18a-г**.

На их образование указывал сдвиг полос в область меньших волновых чисел (ν_{CO} 1896, 1828 cm^{-1}) по сравнению со значением ν_{CO} для **Mn4**, исчезновение полосы колебаний $\text{Mn}=\text{C}=\text{C}$ в области 1630-1640 cm^{-1} и сильнополюсный сдвиг сигнала протона Cp-кольца (4.34 м.д. для **Mn18b** и 5.27 м.д. для **Mn4**), при этом указанные сдвиги полос в ИК- и сигналов в ЯМР ^1H спектрах коррелировали с таковыми для аддуктов с третичными фосфинами **Mn8a-в**. (*Z*)-Геометрия молекул была определена на основании значения $^3J_{\text{P,H}} = 40-44$ Гц между атомами водорода $=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ и фосфора, которое соответствует их *цис*-расположению у двойной связи, а в случае триэтилфосфитного аддукта $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}^+[\text{P}(\text{OEt})_3]=\text{CHPh}$ (**Mn18b**) подтверждена данными РСА (рис. III.4).



Основные длины связей (Å) и углы ($^{\circ}$):
Mn(1)–C(6) 1.754(4), Mn(1)–C(7) 1.749(5),
Mn(1)–C(8) 2.038(3), Mn(1)–X_{Cp}(центроид)
1.779, C(8)–C(9) 1.352(6), C(9)–C(10)
1.472(6), C(8)–P(1) 1.734(4), P(1)–O(4)
1.550(2), Mn(1)–C(6)–O(1) 176.1(4), Mn(1)–
C(7)–O(2) 173.0(4), C(6)–Mn(1)–C(7) 88.1(2),
Mn(1)–C(8)–C(9) 134.4(3), Mn(1)–C(8)–P(1)
113.0(2), C(8)–C(9)–C(10) 130.7(4), C(8)–P(1)–
O(4) 113.6(2), P(1)–O(4)–C(18) 128.7(3).

Рис. III.4 – Строение молекулы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}^+[\text{P}(\text{OEt})_3]=\text{CHPh}$ (**Mn18b**).

Важно отметить, что выделение **Mn18a-г** возможно только при проведении реакций при температурах не выше -20°C , поскольку последующее их

превращение в соответствующие стирилфосфонатные комплексы типа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-P}(\text{O})\text{R}_2\}$ (**Mn19**) подавляется при этой температуре.

Было исследовано поведение полученных аддуктов в растворе. Длительное (24 ч) выдерживание $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ -аддукта $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^- \text{-C}[\text{P}^+(\text{OPr}^i)_3]=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn18в**) в толуоле при комнатной температуре приводит к полному превращению в η^2 -стирилфосфонатный комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-P}(\text{O})(\text{OPr}^i)_2\}$ (**Mn19в**) (схема III.18), который был выделен и охарактеризован методом ИК-, ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопии. Согласно данным ИК-мониторинга аддукты с триметил- и триэтилфосфитом $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^- \text{-C}[\text{P}^+(\text{OR})_3]=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{R} = \text{Me}$ **Mn18а**; $\text{R} = \text{Et}$ **Mn18б**) ведут себя подобно **Mn18в** при растворении в толуоле, тогда как $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ -аддукт **Mn18г** не превращается в π -олефиновый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-P}(\text{O})(\text{OEt})\text{Ph}\}$ (**Mn19г**) при 2-часовом выдерживании **Mn18г** в толуоле; его полное превращение в стирилфосфонатный продукт **Mn19г** наблюдалось только при 18-ч выдерживании в ацетоне, вероятно, за счет большого содержания следовой воды в этом растворителе. Образование π -олефинового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}$ (**Mn19б**) впервые наблюдалось А.Б. Антоновой в работе [160] при изучении реакции винилиденового комплекса **Mn4** с $\text{Pt}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$, а в работе [161] описана кристаллографическая структура **Mn19б**.

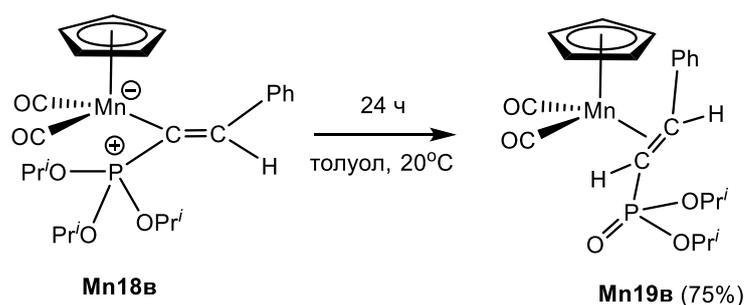


Схема III.18 – Превращение аддукта **Mn18в** в η^2 -стирилфосфонатный комплекс **Mn19в**.

III.2.3.2 Аддукты винилиденового комплекса *Re* и *P-OR* нуклеофилов

Нами были получены рениевые аддукты $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}^- \text{-C}[\text{P}^+(\text{OR})\text{R}^1\text{R}^2]=\text{CHPh}$ (**Re8а-д**) в реакциях винилиденового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re3**) с третичными фосфитами $\text{P}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}, \text{Pr}^i$), (диэтил)фенилфосфонитом $\text{PhP}(\text{OEt})_2$ и (этил)дифенилфосфинитом $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$ в гексане при комнатной

температуре (схема III.19). Они существенно устойчивее своих марганцевых аналогов; в частности, при длительном выдерживании в растворе они не образуют парамагнитных примесей, мешающих отнесению сигналов в спектрах ЯМР. Поэтому превращения **Re8a-д** в соответствующие стирилфосфонатные комплексы были изучены нами более подробно. Комплексы **Re8a-д** получали в виде оранжевых кристаллов и характеризовали методами ИК-, ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопии, элементным анализом и в некоторых случаях спектрами ЯМР ^{13}C . Как и в случае марганцевых аддуктов характерным признаком образования комплексов **Re8a-д** является сдвиг полос ν_{CO} (1896, 1824 cm^{-1} для **Re8a**) в область низких частот, появление в спектре ЯМР ^{13}C сигналов с соответствующими КССВ между ядрами углерода и фосфора, например, для **Re8б** сигналы C_α и C_β атомов наблюдаются в виде дублетов при 120.55 м.д. ($^1J_{\text{C,P}} = 62.0$ Гц, $\text{P}^+\text{C}_\alpha^-$) и 142.71 м.д. ($^2J_{\text{C,P}} = 42.8$ Гц, $=\text{C}_\beta\text{HPh}$), слабополюсный сдвиг сигнала протона при β -атоме $=\text{C}_\beta\text{HPh}$ (синглет при 4.47 м.д. для **Re3** и дублет при 8.7 м.д., $^3J_{\text{P,H}} = 40.5$ Гц, для **Re8б**) со значением КССВ между ядрами протона и фосфора, указывающим на (*Z*)-геометрию квазиофосфониостирильного лиганда, которая была также подтверждена рентгенографическим исследованием аддуктов **Re8a,б**.

Различие в скорости присоединения P–OR-нуклеофилов к комплексам **Mn4** и **Re3** вполне отчетливое. Например, присоединение $\text{P}(\text{OEt})_3$ к **Re3** происходит на ~50% за 2 ч при комнатной температуре, тогда как аналогичная реакция триэтилфосфита и **Mn4** при той же температуре дает смесь аддукта **Mn18б** и винилиденового комплекса **Mn4** примерно в соотношении 1:1 сразу же после добавления $\text{P}(\text{OEt})_3$.

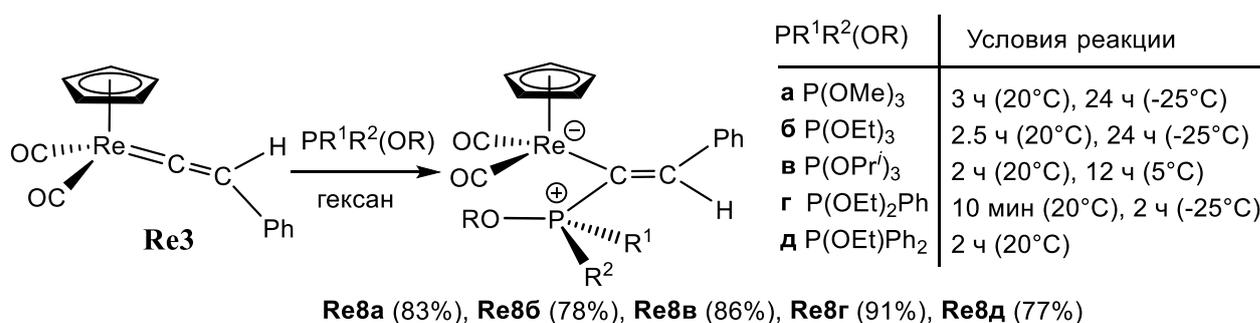


Схема III.19 – Аддукты винилиденового комплекса **Re3** с P–OR нуклеофилами.

Строение аддуктов **Re8a,б** установлено методом PCA (рис. III.5а,б).

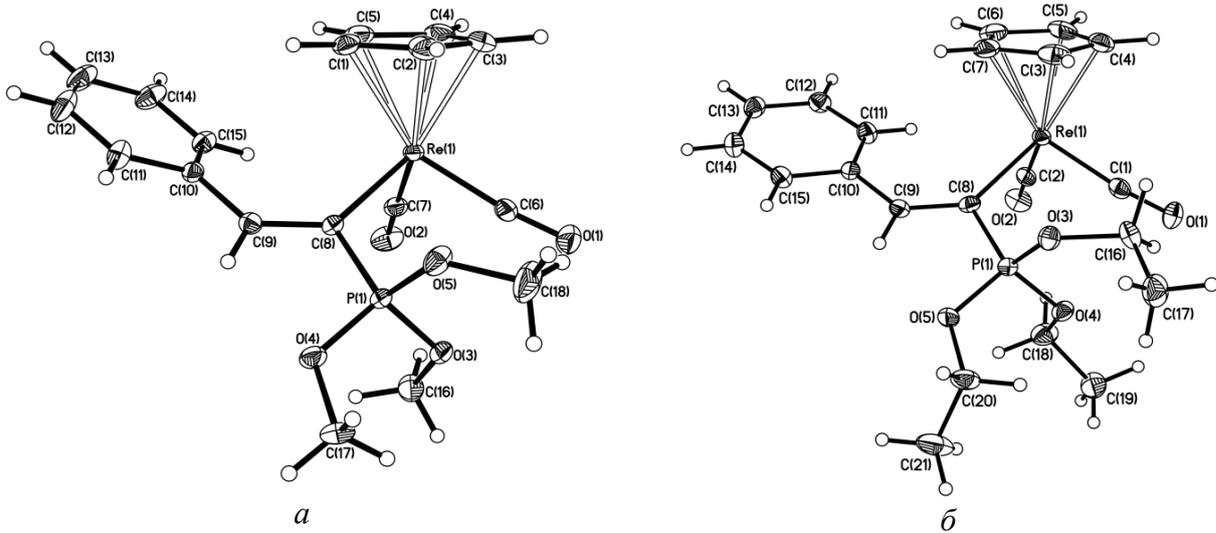


Рис. III.5 – Строение молекул (а) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}^- - \text{C}[\text{P}^+(\text{OMe})_3] = \text{CHPh}$ (**Re8a**) и (б)

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}^- - \text{C}[\text{P}^+(\text{OEt})_3] = \text{CHPh}$ (**Re8б**). Основные длины связей (Å) и углы (°) для **Re8a**: Re1–C6 1.878(2), Re1–C7 1.886(2), C6–O1 1.171(3), C7–O2 1.172(3), Re1– X_{Cp} (центроид) 1.970, Re1–C8 2.145(2), C8–C9 1.369(3), C8–P1 1.756(2), C9–C10 1.470(2), P1–O5 1.551(2), O1–C6–Re1 173.2(2), O2–C7–Re1 178.8(2), C6–Re1–C7 86.6(1), C6–Re1–C8 98.92(9), C7–Re1–C8 90.94(9), Re1–C8–C9 133.6(2), C8–C9–C10 129.8(2); и для **Re8б**: Re1–C1 1.872(2), Re1–C2 1.881(3), C1–O1 1.178(3), C2–O2 1.171(3), Re1– X_{Cp} (центроид) 1.971, Re1–C8 2.148(2), C8–C9 1.369(3), C9–C10 1.469(3), C8–P1 1.759(2), P1–O3 1.551(2), C1–Re1–C2 86.6(1), C1–Re1–C8 99.4(1), C2–Re1–C8 89.4(1), Re1–C8–P1 113.3(1), Re1–C8–C9 134.1(2), C8–C9–C10 131.5(2).

III.2.3.3. Превращение квазифосфониевых рениевых аддуктов в фосфорилалкеновые комплексы

Квазифосфониевые аддукты $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}^- - \text{C}[\text{P}^+(\text{OR})\text{R}^1\text{R}^2] = \text{CHPh}$ (**Re8a-д**) превращаются в η^2 -фосфорилалкеновые комплексы $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-HC}[\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2] = \text{CHPh}\}$ (**Re9a-д**) при длительном выдерживании в гексане (65-76 ч) или в твердом виде на воздухе (72 ч). Например, после добавления воды к раствору **Re8д** в бензоле и перемешивания смеси 24 ч был выделен η^2 -фосфорилстирольный комплекс $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-HC}[\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2] = \text{CHPh}\}$ (**Re9д**) с выходом 81%. В препаративном отношении более удобно получать η^2 -фосфорилалкеновые комплексы без выделения предшествующих аддуктов **Re8**, а напрямую реакцией винилиденового комплекса **Re3** и P–OR нуклеофила в гексане длительное время или во влажном диэтиловом эфире, что заметно ускоряет реакцию. Во втором случае реакцию проводят в две стадии: сначала получают *in*

situ аддукт, а затем добавляют к нему избыток воды в эфире. Таким образом с высокими выходами были получены η^2 -фосфорилалкеновые комплексы **Re9б-г** (схема III.20).

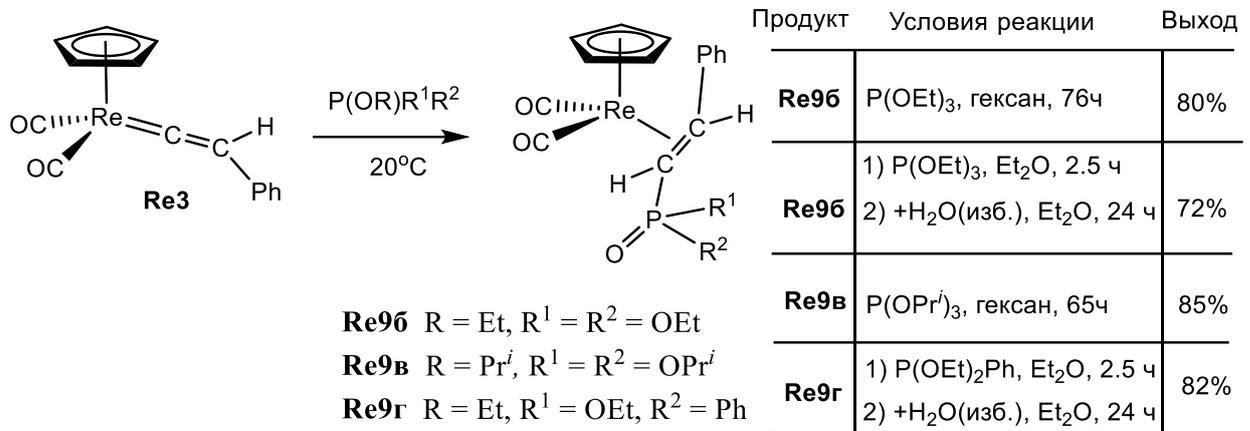


Схема III.20 – Синтез фосфорилстирольных комплексов **Re9** из **Re3** и P–OR-нуклеофилов.

Для некоторых фосфитов со стерически объемными и более акцепторными заместителями выделение квазифосфониевого аддукта невозможно. Например, P(OPh)₃ при взаимодействии с **Re3** не дает выделяемого аддукта Cp(CO)₂Re[–]–C[⁺P(OPh)₃]=CHPh (**Re8е**), а образует непосредственно η^2 -стирилфосфонатный комплекс Cp(CO)₂Re{ η^2 -Ph(H)C=CP(O)(OPh)₂} (**Re9е**) с выходом ~50% только при длительном (50 ч) кипячении в гексане (схема III.21).

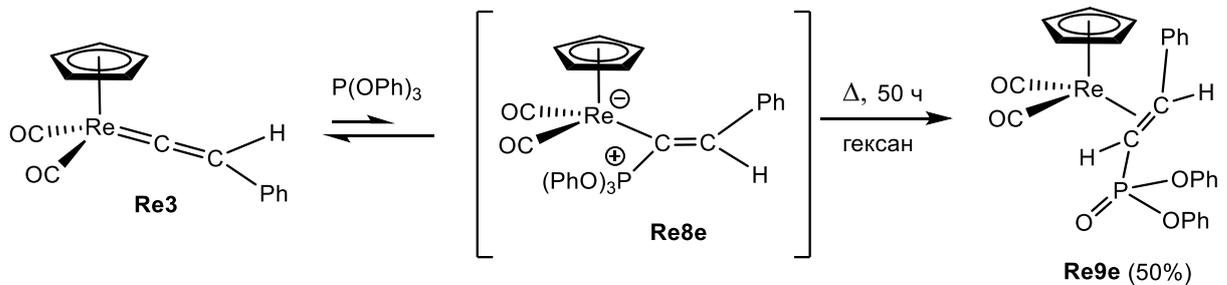
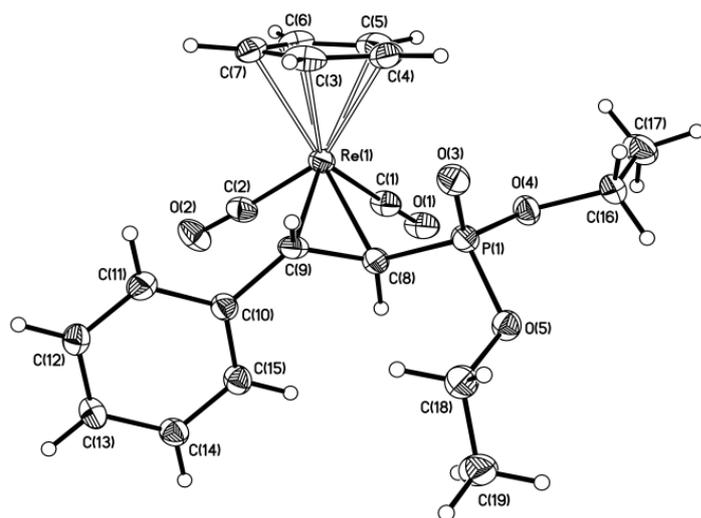


Схема III.21 – Взаимодействие винилиденового комплекса **Re3** с трифенилфосфитом.

В ИК-спектрах смеси, снятых в ходе реакции, наблюдаются только металл-карбонильные полосы исходного соединения **Re3** и конечного продукта **Re9е**, при этом в металл-карбонильной области не наблюдается полос цвиттер-ионного интермедиата **Re8е**. Мы полагаем, что равновесие на стадии нуклеофильного присоединения сдвинуто в сторону диссоциации **Re8е** на исходные соединения **Re3** и P(OPh)₃, так что скорость последующего необратимого превращения **Re8е** в комплекс **Re9е** ограничивается низким содержанием аддукта **Re8е** в растворе.

η^2 -Фосфорилалкеновые комплексы **Re9a-d** охарактеризованы методами ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P спектроскопии и элементным анализом. Характерным признаком образования этих продуктов является смещение карбонильных полос в область больших волновых чисел в сравнении со значениями ν_{CO} для квазиофосфониевых аддуктов (ср. 1896, 1824 cm^{-1} для **Re8a** и 1984, 1916 cm^{-1} для **Re9a**). Сигналы протонов у координированной двойной связи ожидаемым образом сдвинуты в сильное поле и для **Re9b** наблюдаются в виде дублетов дублетов при 3.18 м.д. ($^3J_{\text{H,H}} = 11.0$ Гц, $^2J_{\text{P,H}} = 2.1$ Гц, =CHP) и 4.58 м.д. ($^3J_{\text{H,H}} = 11.0$ Гц, $^3J_{\text{P,H}} = 17.9$ Гц, =CHPh) со значением КССВ между ядрами протонов, указывающей на их взаимное *транс*-расположение. В спектре ЯМР ^{13}C стирилфосфонатных комплексов химически сдвиги углеродов двойной связи также сдвинуты в сильное поле и были идентифицированы по характерным КССВ с ядрами фосфора: например, в спектре **Re9b** указанные сигналы наблюдаются в виде дублетов при 23.08 м.д. ($^1J_{\text{C,P}} = 180.9$ Hz, =CHP) и 35.45 м.д. ($^2J_{\text{C,P}} = 5.7$ Гц, =CHPh). Строение молекулы **Re9b** установлено методом РСА (см. рис. III.6 и таблицу III.1).

Во всех структурах квазиофосфониевых аддуктов и η^2 -стирилфосфонатных комплексов атом металла имеет обычное окружение в виде фортепианной табуретки, которое включает Cr лиганд, две CO группы и σ -связанный C(8) атом углерода фосфониостирильной группы в аддукте **Mn18b** или **Re8a,b** либо атомы C(8), C(9) π -координированного олефинового лиганда в **Re9b**. Сравнение аналогичных комплексов марганца **Mn18b** и рения **Re8b** показывает небольшое удлинение связей C=C (2.038 Å в **Mn18b** и 2.148 Å в **Re8b**) и C-P (1.737 Å в **Mn18b** и 1.759 Å в **Re8b**), что объясняется бóльшей π -донорной способностью Re по сравнению с Mn. При сравнении **Re8b** и **Re9b** все параметры остаются без изменений, за исключением удлинения олефиновой связи при π -координации и удлинения связей Re-C $_{\pi}$ в сравнении со связью Re-C $_{\sigma}$. Замена P(OEt) $_3$ на PMePh $_2$ (аддукт Cr(CO) $_2$ Re—C(P $^+$ Ph $_2$ Me)=C(H)Ph (**Re5b**), см. [151]) в **Re8b** приводит к ожидаемому удлинению связи между атомами фосфора и олефиновым атомом углерода, но не оказывает влияния на длины олефиновой связи и связи Re—C $_{\text{C(P)=C}}$.



Основные длины связей (Å) и углы (°): Re1-C1 1.900(8), Re1-C2 1.883(8), Re1- X_{Cr} (центроид) 1.951, Re1-C3 2.323(8), Re1-C8 2.234(6), Re1-C9 2.209(7), C8-C9 1.43(1), C1-O1 1.15(1), C2-O2 1.17(1), C8-P1 1.759(7), P1-O3 1.476(6), C9-C10 1.504(9), C1-Re1-C2 84.9(3), O1-C1-Re1 177.9(7), O2-C2-Re1 176.6(7), C8-Re1-C9 37.6(2), C8-C9-C10 123.3(6), Re1-C9-C10 121.9(5), C9-C8-P1 121.0(5), C8-P1-O3 115.6(3).

Рис. III.6 – Строение молекулы $Cp(CO)_2Re(\eta^2\text{-PhCH=CHP(O)(OEt)}_2)$ (**Re96**).

Таблица III.1 – Основные длины связей в комплексах **Mn186**, **Re8a,6** и **Re96** и сравнение с аналогичными данными для $Cp(CO)_2Re^-C(^+PMePh_2)=C(H)Ph$ (**Re5в**) [151]

Соединение	Mn186	Re86	Re8a	Re96 ¹⁾	Re5в
M- X_{Cr} ²⁾	1.78	1.97	1.97	1.95	1.96
M-C _{CO}	1.751(3), 1.748(3)	1.881(3), 1.872(3)	1.886(2), 1.878(2)	1.882(8)-1.906(8)	1.883(4), 1.873(4)
M-C _{C(P)=C}	2.038(3)	2.148(2)	2.146(2)	2.235(7), 2.229(7)	2.151(3)
M-C _{C(Ph)=C}				2.209(7), 2.225(7)	
C=C	1.351(4)	1.369(3)	1.366(3)	1.430(9), 1.426(10)	1.362(5)
C-P	1.737(3)	1.759(2)	1.756(2)	1.759(6), 1.766(6)	1.796(4)

¹⁾ Представлены данные для двух независимых молекул.

²⁾ X_{Cr} – центроид Cr кольца.

По аналогии с комплексом $Cp(CO)_2Mn\{\eta^2\text{-Ph(H)C=C(H)P(O)(OEt)Ph}\}$ (**Mn19г**) [114] его рениевый аналог **Re9г** существует в виде смеси диастереомеров с одинаковой конфигурацией в хиральной плоскости алкенового лиганда и различной конфигурацией атома фосфора. Согласно данным спектров ЯМР ¹H и ³¹P соотношение диастереомеров составляет около 70 : 30.

Для более глубокого понимания превращения квазифосфониевых аддуктов в фосфорил-алкеновые производные мы изучили поведение $Cp(CO)_2Re^-C[{}^+P(OEt)_3]=CHPh$ (**Re86**) в C_6D_6 в запаянной ЯМР ампуле методом ЯМР ¹H и ³¹P. В спектрах ЯМР ¹H и ³¹P комплекса **Re86** через 10 мин после растворения содержится один набор сигналов, соответствующий установленной структуре **Re86**. Через 24 ч после растворения наблюдаются два набора сигналов, один из которых соответствует исходному аддукту **Re86**, а другой – π-

стирилфосфонатному комплексу $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}[\eta^2\text{-}E\text{-PhCH=CHP}(\text{O})(\text{OEt})_2]$ (**Re9б**). Соотношение **Re8б/Re9б** в этот момент времени составляет 74:26. В спектре нет сигналов **Re3** и свободного $\text{P}(\text{OEt})_3$ как продуктов диссоциации **Re8б**, так что равновесие на стадии образования **Re8б** полностью сдвинуто в сторону аддукта. Через 48 ч содержание **Re8б** составило 57%, а **Re9б** – 43%. После этого интенсивности сигналов аддукта **Re8б** медленно уменьшались с одновременным увеличением интенсивностей сигналов π -стирилфосфонатного комплекса **Re9б**. Однако даже через месяц после приготовления ЯМР образца не происходило полного исчезновения сигналов **Re8б** и наблюдаемое соотношение **Re8б/Re9б** составило 12 : 88. Следует отметить, что в открытой системе реакция протекает до полного завершения, что указывает на присутствие воды в системе как важное условие реакции. Действительно, при добавлении воды к раствору **Re9б** в C_6D_6 реакция завершается за несколько часов, т.е. существенно быстрее.

^1H ЯМР-мониторинг превращения аддукта $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}^-\text{C}\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}=\text{CHPh}$ (**Re8д**) в η^2 -алкеновый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}(\eta^2\text{-HC}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}=\text{CHPh})$ (**Re9д**) в запаянной ЯМР-ампуле в дейтеробензоле показывает появление сигналов протонов **Re9д**, а также метиленовых и метильных сигналов этанола. Добавление этанола в ампулу ЯМР приводит к существенному увеличению протонных сигналов $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Важно отметить, что в ходе реакции не наблюдается сигналов этилена, как это предполагалось ранее в работе [114].

Образование этанола в процессе превращения квазифосфониевых аддуктов (схема III.20) протекает под действием следов воды, присутствующей в стеклянной посуде. Можно предположить, что образование η^2 -алкеновых производных происходит через гидролиз этоксифосфониевых фрагментов, при этом один из атомов водорода воды связывается с атомом углерода, несущим фосфорильную группу в η^2 -фосфорилалкеновых комплексах. Для подтверждения этой гипотезы мы провели реакции комплекса **Re8д** с D_2O и H_2^{18}O и получили согласующиеся с этим предположением результаты. Реакция **Re8д** с D_2O дает комплекс $\text{d}^1\text{-Re9д}$, обогащенный дейтерием по связи $\text{C}_\alpha\text{-H}$ (соотношение D/H составляет 65:35), тогда как взаимодействие **Re8д** с H_2^{18}O приводит к продукту

^{18}O -**Re9д**, в котором $\text{P}=\text{O}$ связь обогащена изотопом ^{18}O (схема III.22), что следует из появления в ИК-спектре новой полосы при 1147 см^{-1} ($\text{P}=\text{}^{18}\text{O}$), сдвинутой в область низких частот по сравнению со значением 1178 см^{-1} для $\text{P}=\text{}^{16}\text{O}$ связи (соотношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ продуктов $\sim 60:40$), а также из присутствия пика $m/z\ 306$ в масс-спектре **Re8д** (ср. $m/z\ 304$ для молекулярного пика $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$).

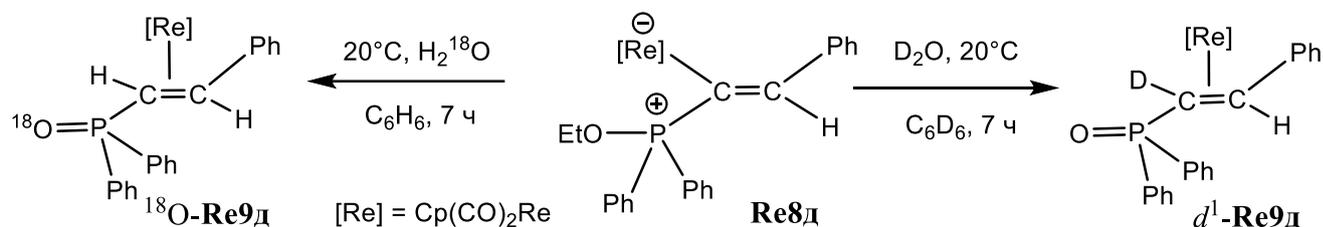


Схема III.22 – Взаимодействие $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}^-\text{C}\{\text{}^+\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}=\text{CHPh}$ (**Re8д**) с D_2O и H_2^{18}O .

Таким образом, в процессе гидролиза рениевых квазифосфониевых аддуктов атом кислорода воды связывается с атомом фосфора аддукта, а один из атомов водорода воды связывается с атомом углерода, несущим фосфорильную группу в продукте. Т.е. разрыв связи $\text{P}-\text{O}$ происходит так же, как и в случае гидролиза алкоксифосфониевых солей [162–164]. Отсюда можно предположить два пути протекания данной реакции (схема III.23, пути (1) и (2)):

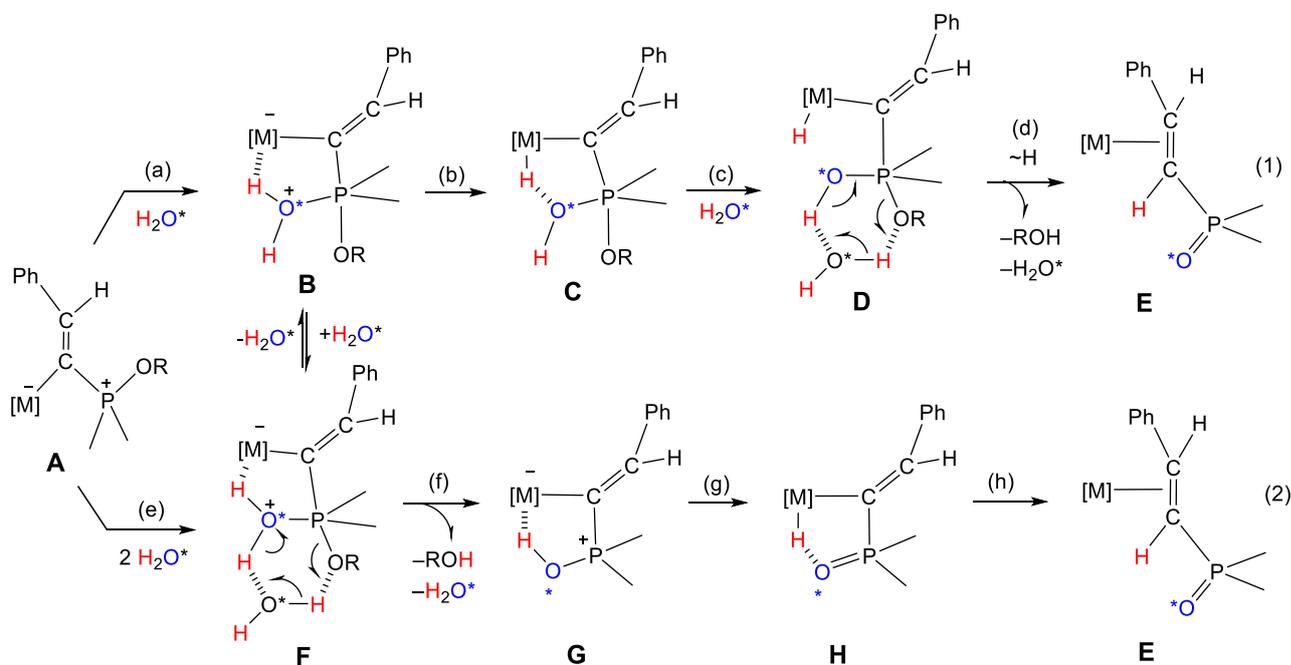


Схема III.23. – Возможные пути гидролиза квазифосфониевых аддуктов типа **A**.

Первая стадия при гидролизе квазифосфониевых аддуктов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}^-\text{C}\{\text{}^+\text{P}(\text{OR})\text{R}'_2\}=\text{CHPh}$ (**Mn18**, **Re8**) представляет собой присоединение атома

кислорода воды к квазифосфониевому атому фосфора (схема III.23, стадия (а) на пути 1 и стадия (е) на пути 2). В образующихся аддуктах имеется два основных центра (атом металла и атом кислорода этокси-групп), способных выступить в качестве акцепторов протона при образовании водородной связи с протонами воды. Соответственно, в первоначальном аддукте “оксониевый” атом водорода, выступающий в роли протонодонорного компонента, связан водородной связью либо с атомом металла (аддукт **B**), либо с атомом кислорода этокси групп (аддукт **F**) (при этом аддукт **B** может переходить в аддукт **F** при присоединении еще одной молекулы воды). В первом случае гидролиз может протекать как перенос атома водорода на металл с образованием соответствующего гидрида **C**, **C**,**H**-восстановительное элиминирование и элиминирование молекулы спирта, индуцируемое присоединением еще одной молекулы воды (схема III.23, (b) + (c) + (d)). Суммарно в превращении **A**→**E** по этому пути участвует две молекулы воды; это предположение согласуется с литературными данными о том, что порядок реакции гидролиза квазифосфониевого аддукта по воде равен трем [162], а порядок гидролиза триметилфосфита по воде равен двум [165]. На основании этих данных мы полагаем, что в гидролизе цвиттер-ионных квазифосфониевых аддуктов **Mn18** и **Re8** участвуют по меньшей мере две молекулы воды. Этот реакционный маршрут подтверждается, во-первых, низким барьером и экзотермическим характером **C**,**H**-восстановительного элиминирования в структурно близких гидридо-фосфониостирильных производных $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{H})\text{M}-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ [151], а, во-вторых, результатами расчетов для реакций винилиденовых комплексов с гидрофосфорильными соединениями (ГФС), указывающих на образование водородной связи $\text{Mn}\cdots\text{HO}-\text{P}^+\text{R}_3$ в структурно аналогичных цвиттер-ионных стирил(гидрокси)фосфониевых аддуктах $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}^--\text{C}^+(\text{PR}_2-\text{OH})=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (см. далее раздел III.2.4, схема III.33 и работу [166]). Альтернативный путь включает первоначальное элиминирование спирта с образованием цвиттер-ионного аддукта **G**, в котором гидроксильный водород связан водородной связью с атомом металла (схема III.23, стадия (f) на пути 2). Как показано далее в разделе III.2.4, такие цвиттер-ионные аддукты

образуются при присоединении ГФС к винилиденовым комплексам **Mn4** и **Re3** и легко превращаются в η^2 -алкеновый комплекс **E**. Дополнительное исследование с привлечением расчетных методов возможно даст понимание, какой из двух реакционных маршрутов является предпочтительным. Следует отметить, что третий возможный маршрут, внутримолекулярное деалкилирование Михаэлиса-Арбузова с образованием $C_\alpha(R)$ -стирилфосфонатного комплекса **K** (схема III.24), мог бы реализоваться только в абсолютно безводной среде. Предварительные данные по ЯМР исследованию превращения **Re8д** \rightarrow **Re9д** указывают на очень медленное протекание реакции по пути (i)-(j)-(k) после исчерпания следовой воды; однако, доля этого процесса не высока и требует дополнительных исследований в безводной среде. Известно небольшое количество примеров межмолекулярного деалкилирования Михаэлиса-Арбузова в органических цвиттер-ионных аддуктах фосфитов с ненасыщенными системами [167].

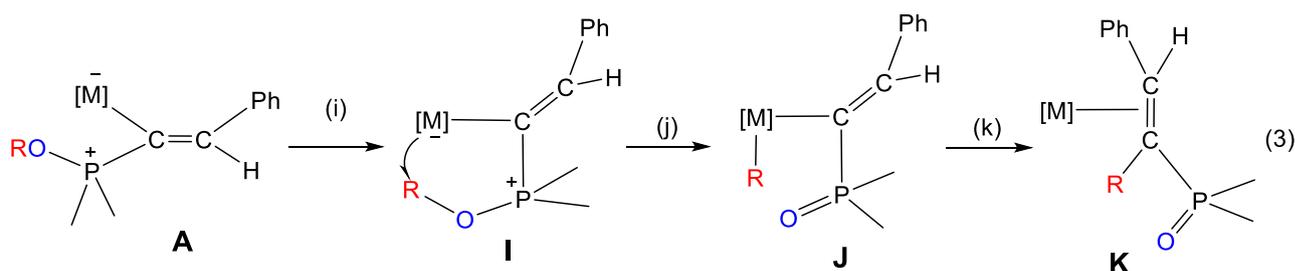


Схема III.24 – Возможный путь превращения аддуктов типа **A** в безводной среде.

Суммируя вышесказанное, отметим, что нуклеофильное присоединение $P-OR$ соединений к винилиденовым комплексам **Mn4** и **Re3** приводит к цвиттер-ионным квазифосфониевым аддуктам $Cp(CO)_2M^- - C[P^+(OR)R^1R^2]=C(H)Ph$, спонтанный гидролиз которых (схема III.23) происходит под действием следовых примесей воды. Это дает основание полагать, что гидролиз первоначальных аддуктов является самой быстрой стадией в этом процессе, что, в свою очередь, связано с быстрой миграцией протона по путям, обозначенным водородными связями (схема III.23, путь 1 (a) и путь 2 (e)). В этой связи уместно упомянуть об аналогичном спонтанном гидролизе металлоорганических квазифосфониевых аддуктов, происходящем без добавления воды [168–170]. Такой спонтанный гидролиз можно подавить обезвоживающим агентом: например, авторы [170]

использовали $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ для подавления гидролиза квазифосфониевой группы в аддуктах $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}\{\text{P}(\text{OR})_3\})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).

Таким образом, взаимодействие винилиденовых комплексов **Mn4** и **Re3** с триалкилфосфитами, диэтилфенилфосфонитом и (этил)дифенилфосфинитом приводит к образованию квазифосфониевых аддуктов **Mn18a-г** (схема III.17) и **Re8a-д** (схема III.19) на первой быстрой стадии нуклеофильного присоединения по C_α -атому винилиденового лиганда и их последующему гидролизу под действием следов воды с образованием η^2 -фосфорилалкеновых комплексов **Mn19a-г** (схема III.18) и **Re9a-д** (схема III.20) на второй медленной стадии. На основании результатов экспериментов с изотопно-меченой водой предложены возможные маршруты реакции, включающие разрыв связи фосфор–кислород и связывание водорода воды с атомом углерода, несущим фосфорильную группу.

III.2.4. Реакции винилиденовых комплексов Mn и Re с гидрофосфорильными соединениями

Еще одним потенциальным нуклеофильным фосфорорганическим реагентом могут являться гидрофосфорильные соединения (ГФС), поскольку они, как правило, представляют собой таутомерную смесь P(V) и P(III) форм. Последняя может проявлять свойства, аналогичные фосфинам и фосфитам, рассмотренным в предыдущих разделах. Представляло интерес изучить эти реакции, поскольку таких работ ранее практически известно не было.

В настоящей работе были также изучены реакции винилиденовых комплексов марганца **Mn4** и рения **Re3** с ГФС: окисями вторичных фосфинов $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ и $\text{HP}(\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, дифенилфосфинсульфидом $\text{HP}(\text{S})\text{Ph}_2$ и диэтилфосфитом $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$.

Таутомерные ГФС преимущественно существуют как P(V) формы $\text{HP}(\text{O})\text{R}_2$ (схема III.25, **PO**-формы), однако их реакционная способность определяется главным образом минорными P(III) формами HO-PR_2 (далее **PA**-формы). Заметное содержание **PA** форм характерно для соединений с электроноакцепторными заместителями у атома фосфора, причем существование

единственного *PA* таутомера в разбавленных растворах отмечено только для $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{OH}$ и $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}-\text{OH}$ [171,172].

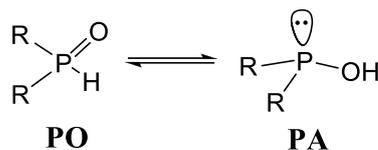


Схема III.25 – Таутомерное равновесие между P(V) и P(III) формами ГФС.

Для ряда ГФС отмечено наличие обоих таутомеров в равновесии на основании данных ЯМР ^{31}P и DFT оценок относительных энергий таутомеров. Благодаря «скрытому» присутствию *PA* форм происходят как реакции ГФС с органическими субстратами (гидрофосфорилирование соединений с полярными кратными связями углерод-углерод и углерод-гетероатом, присоединение серы и т.д.) [173], так и образование их комплексов с переходными металлами [174-177] (гидрофосфорильные формы *PO* рассматриваются в качестве прелигандов для *PA* комплексов $\text{M} \leftarrow \text{PA}$). В результате координации ГФС с переходным металлом происходит смещение таутомерного равновесия в сторону минорных *PA* форм. Аналогичного смещения таутомерного равновесия можно ожидать и в процессах нуклеофильного присоединения ГФС по кратным связям $\text{M}=\text{C}$ металлалакумуленовых комплексов, но эти реакции до настоящей работы не изучались (показано, что присоединение окиси дифенилфосфина к ди-*пара*-толилалленилиденному комплексу рутения $[\text{Ru}_2\text{Cr}^*_2(\mu\text{-SMe})_2(\text{Cl})(=\text{C}=\text{C}=\text{CTol}^{\text{P}_2})]\text{BF}_4$ протекает как присоединение ГФС по C_7 -атому и приводит к концевому алкину $\text{ToI}^{\text{P}_2}\text{C}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]-\text{C}\equiv\text{CH}$ [178]). В настоящей работе найдено, что реакции ГФС с винилиденными комплексами селективно приводят к соответствующим π -алкеновым комплексам $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{CHP}(\text{E})\text{R}_2\}$ (E = O или S; R = Ph или OEt). Реакционный маршрут установлен с помощью теоретического исследования на примере взаимодействия **Mn4** с $\text{HP}(\text{O})\text{Me}_2$ и $\text{HP}(\text{O})(\text{OMe})_2$, причем начальная стадия нуклеофильного присоединения *PA* форм к атому C_α определяет и скорость процесса, и геометрию продуктов реакции.

III.2.4.1. Реакции с $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$ и HP(O)Ph_2

Априори можно было ожидать, что **Mn4** и **Re3** реагируют только с **PA** формами фосфиноксидов и что скорость этих реакций определяется в первую очередь содержанием этих форм. Достаточно высокое содержание **PA** формы характерно для $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$. Согласно DFT расчету **PA** форма устойчивее **PO** таутомера на 1,7 кДж/моль [171] и ее содержание в растворе, как и содержание других **PA** форм, определяется ассоциативными взаимодействиями с растворителем. Согласно литературным данным в кислородсодержащих растворителях содержание **PA** формы достаточно велико (метанол – 18% [171], диметоксиэтан – 43% [171], эфир – 60% [171] и 71% [179], ТГФ – 55% [171], ДМСО – 76% [171]). В то же время в толуоле, CH_2Cl_2 , CH_3CN , CCl_4 , C_6D_6 и CD_3NO_2 по данным ЯМР ^{31}P [171,179,180] в растворе существует только **PO** форма. В связи с этим Et_2O и ТГФ представлялись оптимальными растворителями для проведения реакций с теми ГФС, для которых отсутствуют достоверные данные о доли **PA** формы в таутомерном равновесии (HP(S)Ph_2 , HP(O)(OEt)_2).

Реакция **Mn4** с $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$ протекает в ТГФ при комнатной температуре и дает η^2 -*E*-фосфорилстирольный комплекс $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}\{\eta^2$ -*E*- $\text{Ph(H)C=CHP(O)(C}_6\text{F}_5)_2\}$ (**Mn19ж**) с выходом 74%. Та же реакция для **Re3** не идет в ТГФ при комнатной температуре, но протекает в кипящем ТГФ с образованием $\text{Cr(CO)}_2\text{Re}\{\eta^2$ -*E*- $\text{Ph(H)C=CHP(O)(C}_6\text{F}_5)_2\}$ (**Re9ж**) (схема III.26 и таблица III.2).

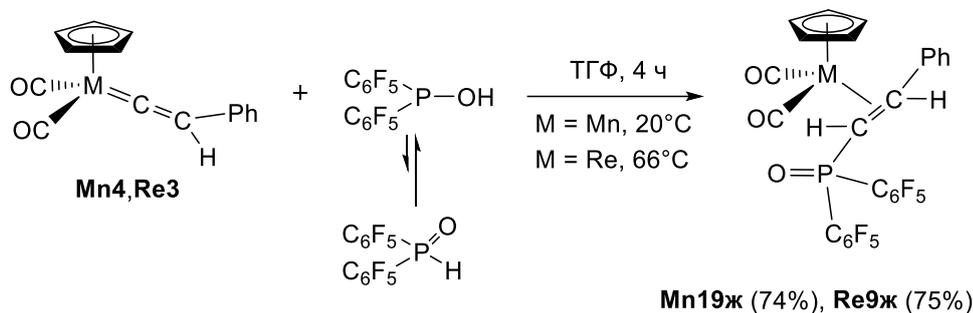
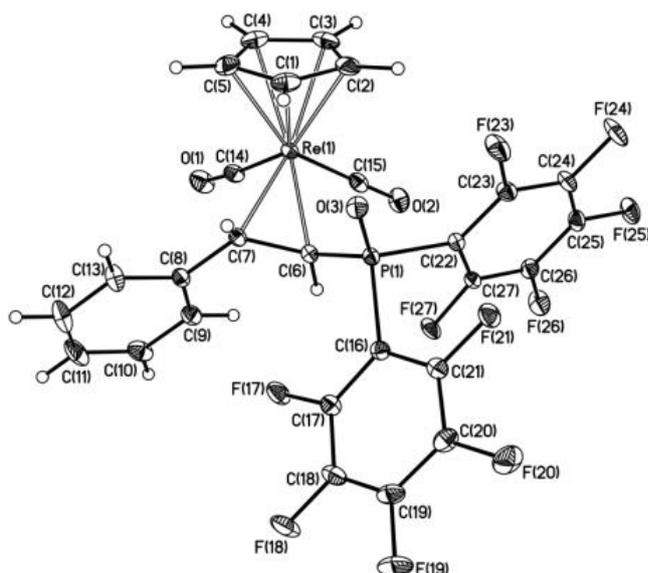


Схема III.26 – Синтез комплексов $\text{Cr(CO)}_2\text{M}\{\eta^2$ -*E*- $\text{HC=CH-P(O)(C}_6\text{F}_5)_2\}$ (**Mn19ж**, **Re9ж**).

Комплексы **Mn19ж** и **Re9ж** охарактеризованы данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P спектроскопии, а строение молекулы **Re9ж** подтверждено методом РСА (рис. III.7).



Основные длины связей (Å): Re1–C6 2.2237(14), Re1–C7 2.2442(13), Re1–C14 1.9049(15), Re1–C15 1.9185(16), P1–O3 1.4772(11), P1–C6 1.7764(14), C6–C7 1.441(2), Re1–X1 1.961(2) (X1 – центроид Cp кольца); и торсионные углы (°): P1–C6–C7–C8 - 133.35(12); X1–Re1–C6–P1 -31.8(2), X1–Re1–C7–C8 121.5(2).

Рис. III.7 – Строение молекулы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-PhHC=CHP(O)(C}_6\text{F}_5)_2\}$ (**Re9ж**).

В случае дифенилфосфиноксида согласно расчету методом DFT **PO** форма HP(O)Ph_2 по энтальпии стабильнее **PA** формы HO-PPH_2 на 12.64 кДж/моль и доля последней в отсутствие ассоциативных взаимодействий должна составлять только 0,73% [179]. Тем не менее, реакции **Mn4** и **Re3** с окисью дифенилфосфина в эфире и ТГФ также приводят к соответствующим $\eta^2\text{-E}$ -дифенилфосфинилалкеновым комплексам $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2\text{-E-Ph(H)C=CHP(O)Ph}_2\}$ (**Mn19д**, **Re9д**) (схема III.27), но они протекают медленнее реакций с $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$ (таблица III.2). Реакция **Mn4** с HP(O)Ph_2 в ТГФ при комнатной температуре является неселективной, наряду с целевым продуктом **Mn19д** образуются неидентифицированные комплексы марганца и диоксид дифосфина $\text{Ph}_2\text{P(O)CH(Ph)CH}_2\text{P(O)Ph}_2$. Предположительно, она образуется за счет взаимодействия **Mn19д** со второй молекулой HP(O)Ph_2 , причем в связи с невысокой скоростью образования **Mn19д** в начальной стадии реакции окись дифенилфосфина находится в избытке относительно **Mn19д**, что и способствует протеканию вторичной реакции. Попытка ускорить образование **Mn19д** проведением реакции в присутствии триэтиламина с целью снижения выхода побочного продукта диоксида дифосфина не привела к успеху; последняя была выделена с выходом 17%. В эфире **Mn19д** образуется с более высоким выходом 78%, поскольку этот комплекс плохо растворим в этом растворителе и выводится

из сферы последующей реакции со второй молекулой HP(O)Ph_2 ; диоксид дифосфина в данном случае образуется в незначительном количестве.

Комплекс **Re3** не реагирует с HP(O)Ph_2 в эфире или ТГФ при комнатной температуре, но реакции идут при кипячении, причем в диэтиловом эфире выход **Re9д** выше, чем в ТГФ (схема III.27).

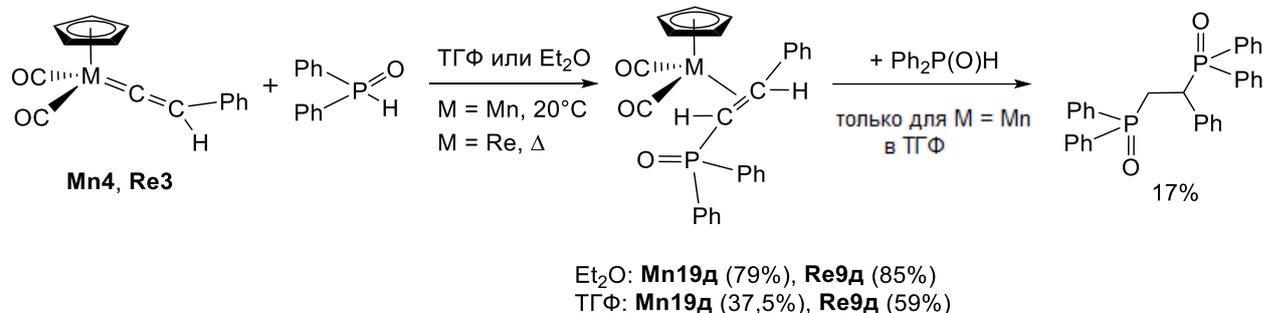


Схема III.27 – Взаимодействие комплексов **Mn4**, **Re3** с дифенилфосфиноксидом.

Мы предположили, что реакции с окисями фосфинов протекают по схеме III.28, через последовательность стадий: (а) «внешнее» нуклеофильное присоединение гидрофосфорильного соединения с образованием аддукта **I**, содержащего водородную связь гидроксильного водорода с металлом, (b) перенос водорода к металлу, (c) C,H-восстановительное элиминирование в гидриде **II** и перегруппировку в продукт реакции **III**, причем интермедиаты **I** и **II**, которые не удается зафиксировать методами ИК и ЯМР-спектроскопии, были идентифицированы на поверхности потенциальной энергии в ходе теоретического изучения реакций **Mn4** с HO-PRMe_2 и HO-P(OMe)_2 (см. ниже раздел III.2.4.4).

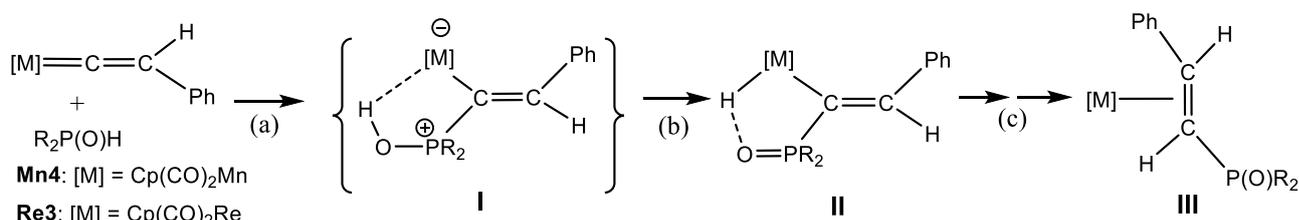


Схема III.28 – Предполагаемый механизм реакции винилиденовых комплексов с ГФС.

III.2.4.2. Реакции с дифенилфосфинсульфидом

В отсутствие основания **Mn4** взаимодействует с дифенилфосфинсульфидом $\text{Ph}_2\text{P(S)H}$ в ТГФ очень медленно, при этом не было замечено образования олефинового комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-}E\text{-PhHC=CHP(S)(Ph)}_2\}$ (**Mn21**). Однако

добавление основания (Et_3N) ускоряет взаимодействие **Mn4** с HP(S)Ph_2 , которое сначала приводит к быстрому ($\tau_{1/2} = 26$ мин) образованию неустойчивого комплекса **Mn21**, который при длительном перемешивании в ТГФ испытывает превращение в зеленый продукт неустановленного строения. Мы попробовали получить **Mn21** двухстадийным способом (схема III.29), т.е. через взаимодействие **Mn4** с LiSPPH_2 , полученного депротонированием HP(S)Ph_2 *трет*-бутилатом лития, с образованием предположительно анионного комплекса $\text{Li}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}(\text{P(S)Ph}_2)=\text{CHPh}]$ (**Mn20**) и последующее протонирование **Mn20** с помощью $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$. В результате целевое соединение **Mn21** получено с выходом 47%.

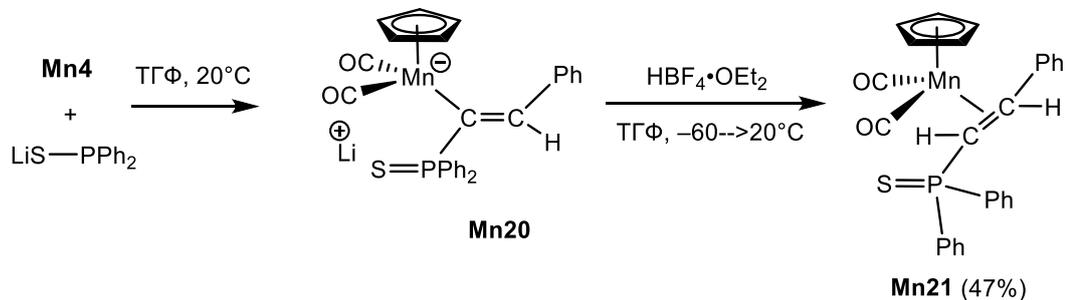


Схема III.29 – Синтез комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-}E\text{-Ph(H)C}=\text{C(H)P(S)Ph}_2\}$ (**Mn21**).

Винилиденовый комплекс рения **Re3** также не реагирует с HP(S)Ph_2 в бензоле в отсутствие основания. Добавление Et_3N при комнатной температуре индуцирует медленную ($\tau_{1/2} \approx 5$ ч, полное превращение ≈ 48 ч) реакцию, приводящую к $\eta^2\text{-}E$ -тиофосфорилстирольному комплексу $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-}E\text{-PhHC}=\text{CHP(S)(Ph)}_2\}$ (**Re10**) (схема III.30). При кипячении смеси **Re3** и $\text{Ph}_2\text{P(S)H}$ в ТГФ в присутствии Et_3N реакция происходит быстрее, уже через 50 мин реакция протекает примерно на 20% и завершается после кипячения на протяжении ~ 15 ч.

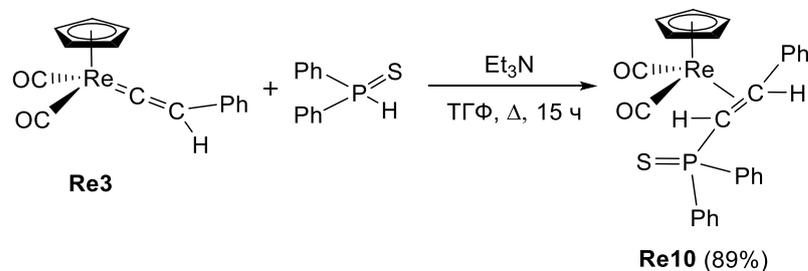
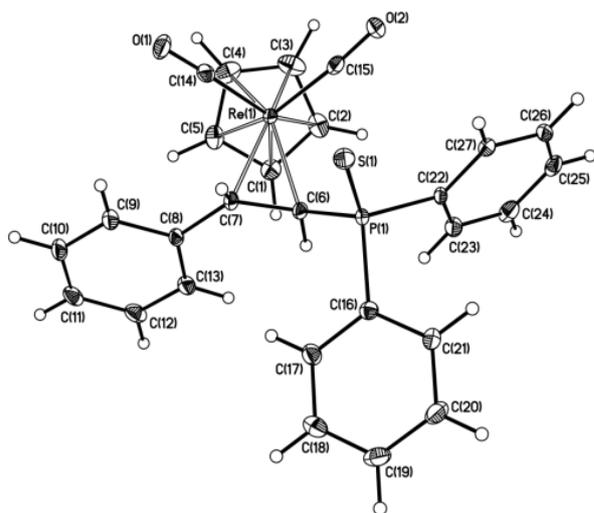


Схема III.30 – Взаимодействие комплекса **Re3** с дифенилфосфинсульфидом.

Строение **Re10** дополнительно подтверждено методом PCA (см. рис. III.8).



Основные длины связей (Å): Re1–C6 2.210(3), Re1–C7 2.257(3), Re1–C14 1.907(3), Re1–C15 1.921(3), P1–S1 1.9678(10), P1–C6 1.793(3), C6–C7 1.438(3), Re1–X1 1.956(3) (X1 – центрoид Cp кольца); и торсионные углы (°): P1–C6–C7–C8 –135.8(2), X1–Re1–C6–P1 136.2(3), X1–Re1–C7–C8 –26.6(3).

Рис. III.8 – Структура молекулы $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-}E\text{-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}$ (**Re10**).

В разделе III.2.3.3 рассмотрены рентгеноструктурные данные для $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-}(E)\text{-PhCH}=\text{CHP}(\text{O})(\text{OEt})_2\}$ (**Re9б**), полученного реакцией $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re3**) и $\text{P}(\text{OEt})_3$, а в работе [161] приведены кристаллографические данные для $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-}E\text{-PhCH}=\text{CHP}(\text{O})(\text{OEt})_2\}$ (**Mn19б**), которые являются аналогами комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-}E\text{-PhCH}=\text{CHP}(\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}$ (**Re9ж**) и $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-}E\text{-PhCH}=\text{CHP}(\text{S})\text{Ph}_2\}$ (**Re10**). Во всех структурах заместители при олефиновом лиганде находятся в *транс*-положении. Ориентация фрагмента $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ относительно олефинового лиганда совпадает с таковой для фрагмента $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}$ в структуре **Re9ж**. В структуре **Re10** этот фрагмент повернут на $\sim 180^\circ$ относительно оси, проходящей через атом Re и центр C=C связи. η^2 -Координированная двойная связь в **Re9ж** и **Re10** (1.441(2) и 1.438(3) Å соответственно) удлинена в сравнении с двойной связью в **Mn19б** (1.395(8) Å), что объясняется более сильным обратным донированием от атома рения. Разница в электронных свойствах заместителей при атоме фосфора в **Re9ж** и **Re10** не оказывает влияния на длину двойной связи и характеристики η^2 -координации с атомом Re (расстояние Re(1)–центрoид (C=C) = 2.115 Å в обоих комплексах).

III.2.4.3. Реакции с диэтилфосфитом

Комплекс **Mn4** медленно реагирует с $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ в эфире при комнатной температуре, давая $\eta^2\text{-}(E)$ -стирилфосфонатный комплекс **Mn19б** с выходом 51% (схема III.31).

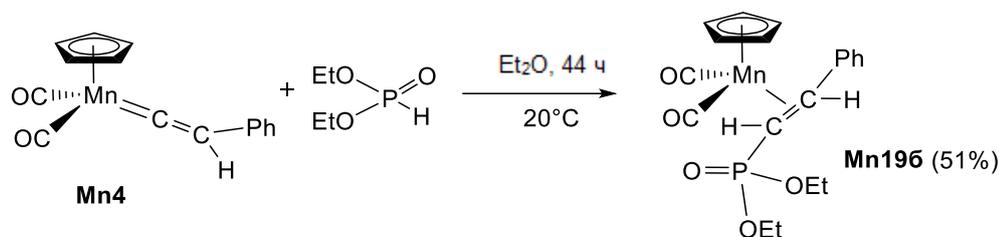


Схема III.31 – Взаимодействие **Mn4** с диэтилфосфитом.

Комплекс **Mn196** также получен последовательной реакцией **Mn4** с $\text{Li}[\text{OP}(\text{OEt})_2]$ и $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{водн}}$ (схема III.32). Важно заранее приготовить $\text{Li}[\text{OP}(\text{OEt})_2]$ действием *tert*-BuOLi на $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$, поскольку добавление *tert*-BuOLi к смеси **Mn4** или **Re3** и диэтилфосфита согласно данным ИК приводит к образованию анионных комплексов $\text{K}^+[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}^--\text{C}\equiv\text{CPh}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$).

Рениевый аналог **Re3** не реагирует с диэтилфосфитом ни в каких условиях (кипячение в ТГФ или Et_2O в присутствии оснований различной силы, таблица III.2, строки 18-22), но по аналогии с **Mn4** реагирует с $\text{Li}[\text{OP}(\text{OEt})_2]$, давая вначале анионный комплекс **Re116**, который после протонирования $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ дает η^2 -фосфорилстирольный комплекс **Re96**.

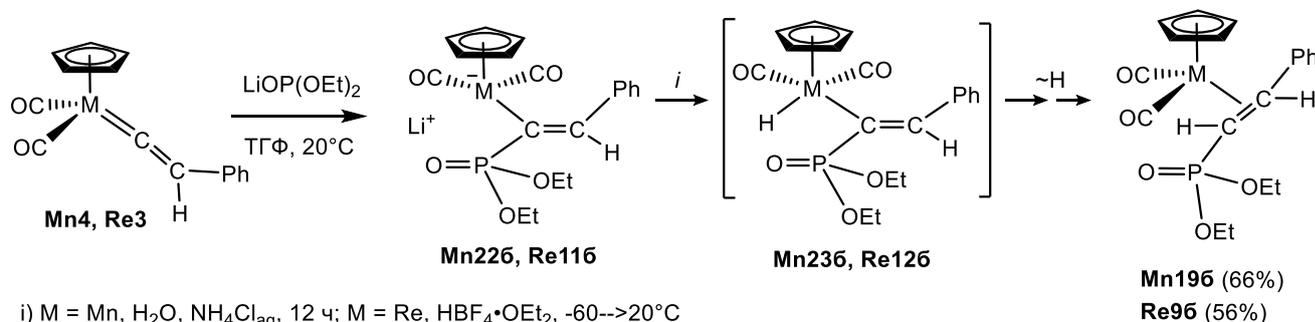


Схема III.32 – Синтез **Mn196** и **Re96** из $(\text{EtO})_2\text{P}-\text{OLi}$ и винилиденовых комплексов **Mn4**, **Re3**.

Мы полагаем, что протонирование металл-анионов **Mn226** и **Re116** протекает аналогично протонированию фосфониостирильных комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}^--\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)=\text{CHPh}$ (**Mn7**) (см. раздел III.2.1.2). Реакция винилиденового комплекса **Mn4** с $\text{LiOP}(\text{OEt})_2$ и последующее протонирование образующегося анионного комплекса **Mn226** (схема III.32), а также реакция **Mn4** с $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (схема III.31) дают один и тот же стереохимический результат, т.е. (*E*)- η^2 -фосфорилстирольный комплекс **Mn196**. Это позволяет полагать, что реакция комплексов **Mn4** и **Re3** с нейтральным диэтилфосфитом также протекает через

промежуточный гидрид $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}(\text{H})-\text{C}(\text{P}(\text{O}(\text{OEt})_2)=\text{CHPh}$ (**Mn236**, **Re126**), который соответствует интермедиату **II** на схеме III.28.

III.2.4.4. Теоретический анализ реакций винилиденового комплекса марганца с $\text{HP}(\text{O})\text{Me}_2$ и $\text{HP}(\text{O})(\text{OMe})_2$

В ходе реакций винилиденовых комплексов **Mn4** и **Re3** с ГФС в ИК-спектрах реакционных смесей наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полос валентных колебаний CO лигандов в исходных **Mn4** и **Re3** и возрастание интенсивности полос ν_{CO} η^2 -фосфорилолефиновых продуктов; при этом промежуточных соединений не наблюдается. Чтобы глубже понять закономерности этих реакций, совместно с Мажугой А.М. проведено теоретическое изучение (B3LYP/6-31G*) реакции $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4**) с $\text{HP}(\text{O})\text{Me}_2$ и $\text{HP}(\text{O})(\text{OMe})_2$, которое показало соответствие рассчитанного маршрута с предложенным на схеме III.28 механизм; на ППЭ идентифицированы все точки, соответствующие интермедиатам и ПС этой схемы. Ход реакции **Mn4** с $\text{HP}(\text{O})\text{Me}_2$ анализировали при 298.15 К для газовой фазы и для среды Et_2O ; реакция **Mn4** с $\text{HP}(\text{O})(\text{OMe})_2$ изучена только для газовой фазы. Полученные результаты оказались похожими для всех этих случаев и ниже описаны только для случая реакции **Mn4** с $\text{HP}(\text{O})\text{Me}_2$. На схеме III.33 показан маршрут реакции **Mn4** с $\text{HP}(\text{O})\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}$), а на рис. III.9 и III.10 – энергетические профили этих реакций в газовой фазе (подробные данные по расчетам можно найти в работе [166]).

Реакция **Mn4** + $\text{HP}(\text{O})\text{Me}_2 \rightarrow \text{Mn19з}$ экзотермическая, $\Delta G = -60.2$ кДж/моль, $\Delta H = -122.14$ кДж/моль. Ключевая стадия – нуклеофильное присоединение *РА* формы к винилиденовому C_α -атому с образованием *РМе-I*. Во-первых, она характеризуется наибольшим барьером ($\Delta G^\ddagger = 100.81$ кДж/моль) и определяет скорость всей реакции. Во-вторых, строение *РМе-I* определяет стереохимию продукта **Mn19з**, поскольку гидроксифосфониевая группа в *РМе-I* находится в *транс*-положении к Ph кольцу и стереохимия последующих стадий, т.е. переноса ОН протона к Mn и восстановительного элиминирования в гидриде *РМе-II* уже жестко намечена водородной связью $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Mn}$ в *РМе-I* ($\text{Mn}\cdots\text{H}$ 2.628 Å).

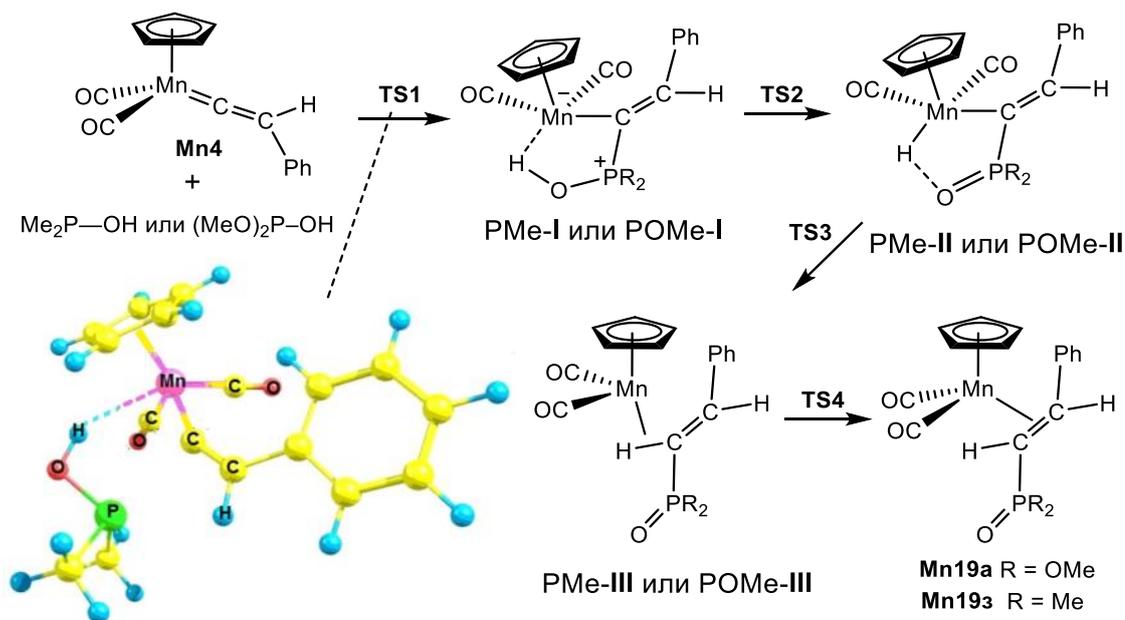


Схема III.33 – Маршрут реакции **Mn4** с окисью диметилфосфина и диметилфосфитом.

Неожиданно водородная связь $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Mn}$ оказывается сформированной уже в ПС стадии образования аддукта **TS1** (см. схему III.33) ($\text{Mn}-\text{H}$ 2.569 Å и угол $\text{O}-\text{H}-\text{Mn}$ 148°), тогда как связь $\text{C}_\alpha-\text{P}$ (расстояние между атомами фосфора и углерода 2.554 Å) в **TS1** еще не сформирована. В то же время в **PMe-I** длина связи $\text{C}_\alpha-\text{P}$ составляет 1.779 Å, что указывает на ее сформированность. Хотя энтальпия этой стадии отрицательна (-44.21 кДж/моль), значение $\Delta G = 19.86$ кДж/моль для стадии $\text{Mn4} + \text{НОРMe}_2 \rightarrow \text{PMe-I}$ оказывается положительным из-за уменьшения энтропии. На следующей стадии $\text{O}-\text{H}$ протон переносится к атому Mn с образованием гидридного интермедиата **PMe-II**, в котором расстояние $\text{Mn}-\text{H}$ 1.599 Å, а расстояние $\text{O}\cdots\text{H}$ увеличено до 1.89 Å, что указывает на водородное связывание $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}$. Эта стадия эндотермична ($\Delta G = 38.47$ кДж/моль, $\Delta H = 39.62$ кДж/моль) и характеризуется низким барьером $\Delta G^\ddagger = 39.73$ кДж/моль.

Стадия восстановительного элиминирования $\text{PMe-II} \rightarrow \text{PMe-III}$ сильно экзотермична ($\Delta G = -71.32$ кДж/моль, $\Delta H = -66.47$ кДж/моль) и ее активационный барьер невелик ($\Delta G^\ddagger = 8.99$ кДж/моль, $\Delta H^\ddagger = 6.30$ кДж/моль). Связь $\text{C}-\text{H}$ в **PMe-III** (1.116 Å) удлинена из-за агостического взаимодействия с металлом. Финальная экзотермическая стадия, $\text{PMe-III} \rightarrow \text{Mn19z}$, протекает наиболее быстро из-за низкого активационного барьера ($\Delta G^\ddagger = 2.59$ кДж/моль).

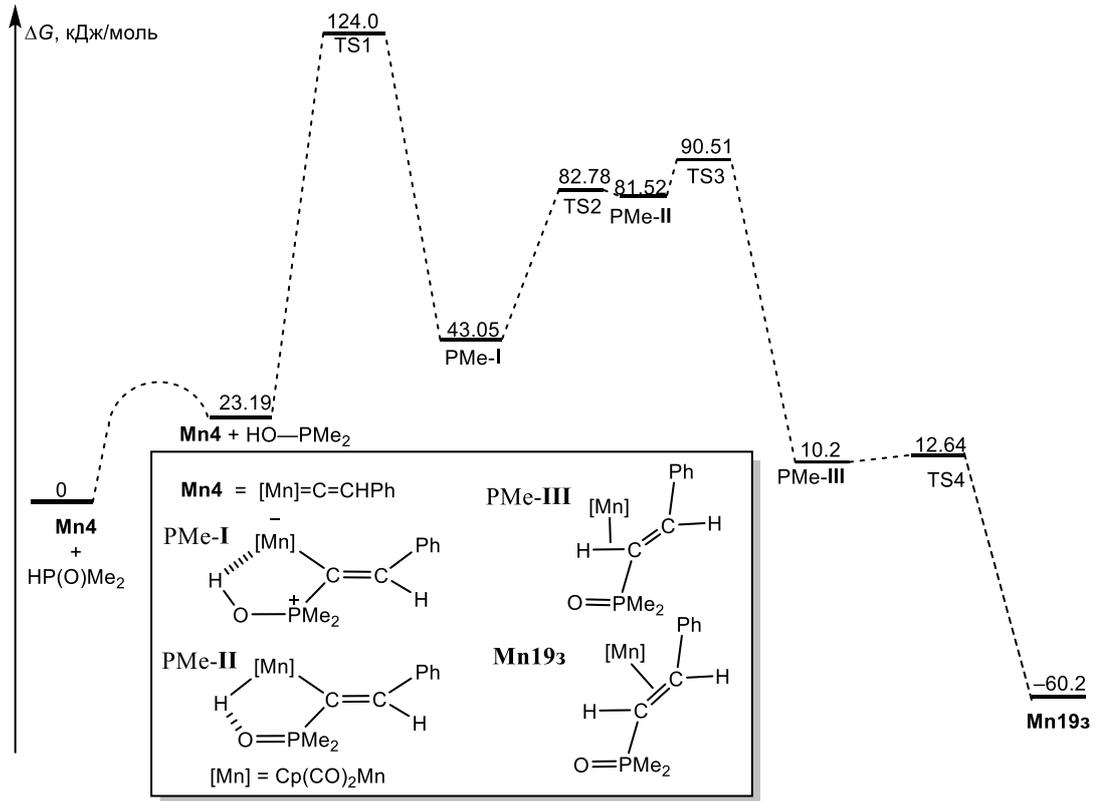


Рис. III.9 – Изменение энергии Гиббса в ходе реакции **Mn4** с HP(O)Me₂.

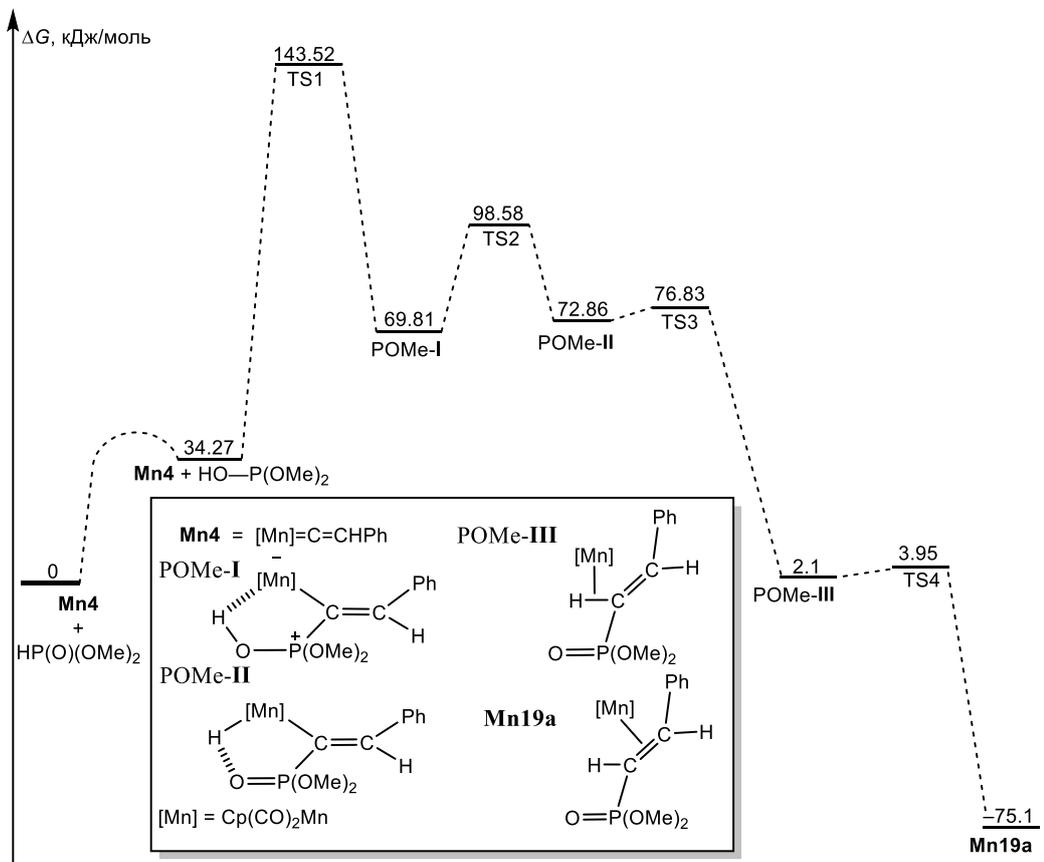


Рис. III.10 – Изменение энергии Гиббса в ходе реакции **Mn4** с HP(O)(OMe)₂.

III.2.4.5. Общие закономерности реакций винлиденовых комплексов с гидрофосфорильными соединениями

В таблице III.2 сведены данные по реакциям **Mn4**, **Re3** с окисями вторичных фосфинов, HP(S)Ph_2 и HP(OEt)_2 .

Таблица III.2 – Условия и выходы продуктов в реакциях **Mn4** и **Re3** с ГФС и тио-ГФС

№	ГФС	Комп-лекс	Р-ль	Условия	Продукт	Основание
1	$\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$	Mn4	ТГФ	20°C, $\tau_{1/2} = 17$ мин, полная реакция 4 ч	Mn19ж (74%)	–
2		Re3	ТГФ	20°C, 2 ч	реакция не идет	–
3		Re3	ТГФ	66°C, 4 ч	Re9ж (75%)	–
4		Mn24	Et_2O	20°C, 120 ч	$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P(O)CH(Ph)CH}_2\text{P(O)(C}_6\text{F}_5)_2$	–
5	HP(O)Ph_2	Mn4	ТГФ	20°C, $\tau_{1/2} = 170$ мин, полная реакция 20 ч	Mn19д (37.5%) и $\text{Ph}_2\text{P(O)CH(Ph)CH}_2\text{P(O)Ph}_2$	–
6		Mn4	ТГФ	20°C, $\tau_{1/2} = 147$ мин, $c_{\text{max}}(\text{Mn19д})$ через 6 ч	Mn19д + $\text{Ph}_2\text{P(O)CH(Ph)CH}_2\text{P(O)Ph}_2$ (17% в расчете на Mn4)	Et_3N
7		Mn4	Et_2O	20°C, 3 ч (полная реакция 24 ч)	Mn19д (66% после хром.) + $\text{Ph}_2\text{P(O)CH(Ph)CH}_2\text{P(O)Ph}_2$ (мало)	–
8		Re3	ТГФ	20°C, 1 ч	реакция не идет	–
9		Re3	ТГФ	66°C, 6 ч	Re9д (59%), $\text{Ph}_2\text{P(O)CH(Ph)CH}_2\text{P(O)Ph}_2$ (следы)	–
10		Re3	Et_2O	20°C, 22 ч	реакция не идет	–
11		Re3	Et_2O	35°C, 2 ч	Re9б (85% после хром.)	–
12	HP(S)Ph_2	Mn4	ТГФ	20°C, $\tau_{1/2} = 26$ мин, $c_{\text{max}}(\text{Mn21})$ через 2 ч	Mn21	Et_3N
13		Re3	бензол	20°C, 24 ч	реакция не идет	–
14		Re3	бензол	20°C, $\tau_{1/2} = 6$ ч, полная реакция 48 ч	Re10 (93%)	Et_3N
15		Re3	ТГФ	66°C, 1 ч	реакция не идет	–
16		Re3	ТГФ	66°C, 15 ч	Re10 (89%)	Et_3N
17	LiSPPH_2	Mn4	ТГФ	1) 20°C; 2) –60 → 20°C	Mn20 + $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2 \rightarrow \text{Mn21}$ (47%)	LiOBu'
18	HP(O)(OEt)_2	Mn4	Et_2O	20°C, 44 ч	Mn19б (51%)	–
19		Re3	ТГФ	66°C, 3 ч	реакция не идет	Et_3N
20		Re3	ТГФ	66°C, 17 ч	реакция не идет	уротропин
21		Re3	ТГФ	66°C, 1 ч	реакция не идет	K_2CO_3
22		Re3	Et_2O	35°C, 48 ч	реакция не идет	–
23	Re3	ТГФ	20°C, 72 ч	частичное депротонирование Re3 , катализ основанием не работает	<i>t</i> -BuOLi (0.1 экв.)	
24	LiOP(OEt)_2	Mn4	ТГФ	20°C, быстро	Mn22б + $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}} \rightarrow \text{Mn19б}$ (66%)	<i>t</i> -BuOLi
25	(LiOP(OEt)_2)	Re3	ТГФ	1) 20°C; 2) –60 → 20°C	Re11б + $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2 \rightarrow \text{Re9б}$ (56%)	<i>t</i> -BuOLi

Комплексы **Mn196**,**д,ж** и **Mn21** – светло-желтые порошки, постепенно разлагающиеся в растворе на воздухе, а комплексы **Re96**,**д,ж** и **Re10** – белые кристаллические вещества, заметно более устойчивые на воздухе. Все комплексы охарактеризованы методами ИК, ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии, а в некоторых случаях вдобавок спектрами ЯМР ^{19}F и ^{13}C .

Для изученных реакций отмечены следующие общие закономерности:

(1) реакции идут через стереоселективное (*транс*- к фенильной группе) присоединение **РА** формы за счет предварительного водородного связывания $\text{M}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{PR}_2$ (или $\text{M}\cdots\text{H}-\text{S}-\text{PR}_2$) как показано на схеме III.32, причем эта связь формируется до образования связи $\text{C}_\alpha-\text{P}^3$;

(2) из-за бóльшей электрофильности C_α атома в **Mn4** он реагирует быстрее рениевого аналога **Re3**. Более высокая скорость реакции между гидрофосфорильной P(III) формой и винилиденовым комплексом **Mn4** в сравнении с **Re3** предсказана нами априори, поскольку ранее мы наблюдали такую же закономерность для взаимодействия **Mn4** и **Re3** с третичными фосфинами [151], и это предсказание⁴ подтверждено в ходе настоящей работы;

(3) эффект основания на скорость реакции зависит как от кислотности ГФС, так и от силы основания. Триэтиламин значительно ускоряет реакцию **Mn4** или **Re3** с $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ и проявляет небольшое влияние в реакции **Mn4** с $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, поскольку, способствуя переносу протона от атома фосфора к кислороду или сере, он увеличивает долю **РА** формы. В том случае, когда добавление триэтиламина или других оснований средней силы не индуцирует протекание

³ Внутримолекулярная водородная связь $[\text{M}]\cdots\text{HO}-\text{PR}_2$ в первичном аддукте винилиден-**РА** (см. структуру **PMe-I** на схеме III.33) существует независимо от того, с какой стороны происходит атака **РА** формы. Напротив, образование таких водородных связей в аналогичных **РА** аддуктах η^2 -алкиновых комплексов может быть реализовано только в случае, когда атака **РА** формы по алкиновому лиганду происходит со стороны металла.

⁴ Вероятно, такая же закономерность должна наблюдаться и для других комплексов переходных металлов с кратной связью металл-углерод (карбеновых, карбиновых и кумулиениденовых), в которых реализуется сильное π -связывание между атомом металла и лигандом (см. работы [181,182]. При переходе от переходного металла 4 периода (марганца) к металлу 6 периода (рений) различие в реакционной способности должно усиливаться из-за более электроннодонорных свойств более тяжелого металла или из-за релятивистского эффекта, что уменьшает электрофильность C_α -атома (см., например, сравнение карбеновых комплексов Cr и W, представленное в работе [183]).

реакции (например, как в случае **Re3** и HP(O)(OEt)_2), можно использовать более сильные основания, например, $t\text{-BuOLi}$, способные депротонировать ГФС до соли LiO-PR_2 , которая мгновенно реагирует с **Mn4** или **Re3** с образованием анионных комплексов **Mn20** или **Re9**. Они могут быть превращены в целевой продукт протонированием (см. схемы III.29 и III.32).

(4) легкость протекания реакций с ГФС изменяется в следующем ряду $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2 > \text{HP(O)Ph}_2 > \text{HP(O)(OEt)}_2$, а тиогидрофосфорильное соединение HP(S)Ph_2 является наименее реакционноспособным в отсутствие основания, но становится более реакционноспособным, чем его кислородный аналог, в присутствии Et_3N . Этот ряд реакционноспособности составлен из данных ИК-мониторинга реакционных смесей и имеет только качественное значение.

III.2.4.6. Взаимодействие $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$ с $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$

Хотя присоединение фосфинов PR_3 к алкиновому лиганду в π -ацетиленовых комплексах $[\text{M}](\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CH})$ изучено фрагментарно, имеющиеся данные⁵ позволяют полагать, что результатом процесса станет образование соответствующих (*E*)- β -фосфониовинильных аддуктов $[\text{M}]^-\text{C(H)=C}^+(\text{PR}_3)\text{R}$ или $[\text{M}]^-\text{C(R)=C}^+(\text{PR}_3)\text{H}$, а не α -фосфониовинильных аддуктов $[\text{M}]^-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C(H)R}$. Нами было изучено взаимодействие фенилацетиленового комплекса $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$ (**Mn24**) с окисью бис-пентафторфенилфосфина (схема III.34), состоящей в эфире на 71% из *PA* формы.

⁵ (а) Образование фосфониовинильного комплекса $[(6\text{-MePyS})(\text{PMe}_3)_2\text{Mo(=O)-C(H)=C(P}^+\text{Me}_3)\text{N}]\text{Cl}^-$ наблюдали [184] в реакции ацетиленового комплекса молибдена $(6\text{-MePyS})_2\text{Mo(=O)}\{\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH}\}$ с тремя эквивалентами PMe_3 в хлористом метиле. (б) Согласно Каули [112] винилиденевые комплексы $[\text{Cr}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru=C=C(H)R}]^+[\text{OTf}]^-$ присоединяют PPh_3 по β -положению, образуя фосфониовинильный аддукт $[\text{Cr}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru-C(H)=C}^+(\text{PPh}_3)\text{R}]\text{OTf}^-$. Такой результат авторы объясняли нахождением указанного винилиденевого комплекса в равновесии с π -комплексом $\text{Cr}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}\{\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CR}\}^+[\text{OTf}]^-$, который и является реагирующей частицей в данной реакции. (в) Альт [153] установил, что реакция $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})$ с PEt_3 дает цвиттер-ионный β -аддукт $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C(H)=C(H)-}^+\text{PEt}_3$ ($\text{C}_5\text{R}_5 = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}, \text{C}_5\text{Me}_5$). Предполагают, что он является предшественником α -аддукта $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}^+(\text{PEt}_3)=\text{CH}_2$. (г) В дополнительном опыте мы получили в качестве единственного продукта β -фосфониовинильный комплекс (*E*)- $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}^-\text{C(H)=C(H)P}^+\text{Me}_3$ (**Mn25**) в реакции между $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH}\}$ и PMe_3 . Спектр ЯМР ^1H подтвердил указанную для **Mn25** формулу. Для α -фосфониовой структуры $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}-\text{C}^+(\text{PMe}_3)=\text{CH}_2$ сигналы олефиновых протонов должны быть сдвинуты в сильное поле примерно на 5–7 м.д., и различия между положением этих сигналов должны быть меньше. Еще более важно то, что КССВ $^3J_{\text{HR}}$ (*цис*- и *транс*-) должна составлять соответственно около 40 и 70 Гц.

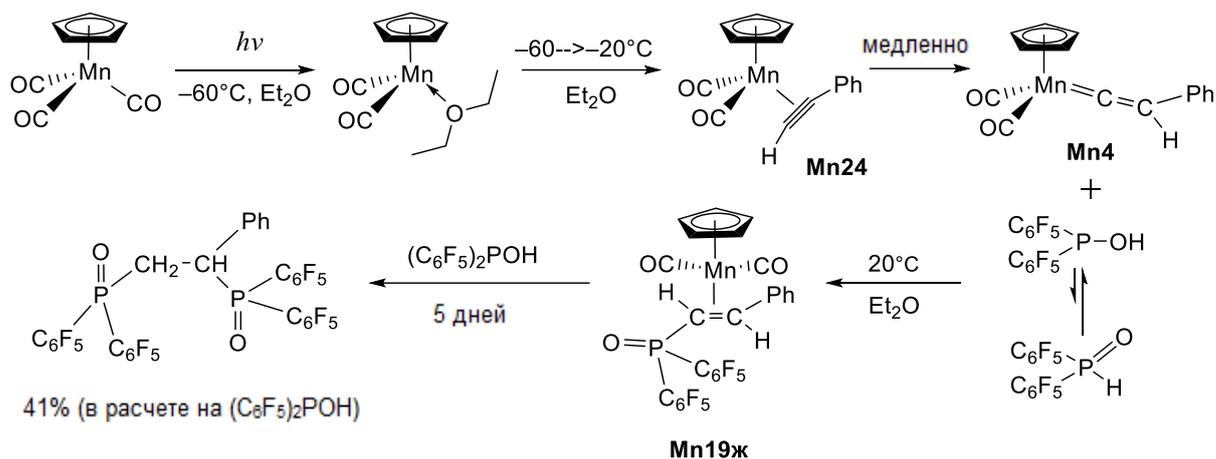


Схема III.34 – Реакция комплекса $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH}\}$ (**Mn24**) с $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P(=O)H}$.

Комплекс **Mn24** был генерирован нами в эфире действием фенилацетилена на полученный фотохимически эфирный комплекс $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn(OEt}_2)$. В то время как винилиденный комплекс **Mn4** быстро взаимодействует с $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$ при комнатной температуре (в ТГФ $\tau_{1/2} = 17$ мин, таблица III.2, строка 1), то при добавлении $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$ к **Mn24** в эфире при комнатной температуре долгое время не обнаруживаются никаких признаков реакции и только после перемешивания на протяжении ночи на стенках колбы появляются желтые кристаллы, предположительно, фосфорилстирольного комплекса $\text{Cr(CO)}_2\text{M}\{\eta^2\text{-E-Ph(H)C=C(H)P(O)(C}_6\text{F}_5)_2\}$ (**Mn19ж**). При дальнейшем перемешивании (до пяти суток) кристаллики исчезают и появляется рыхлый белый осадок диокси дифосфина $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P(O)CH}_2\text{CH(Ph)P(O)(C}_6\text{F}_5)_2$ (41%), идентифицированной методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{19}F . Мы полагаем, что *РА* форма $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P-OH}$ не присоединяется к π -ацетиленовому комплексу **Mn24** вследствие недостаточной электрофильности алкинового лиганда, а присоединяется к винилиденному комплексу **Mn4** по мере его образования из **Mn22** за счет ацетилен-винилиденной перегруппировки. В специальном опыте нами показано постепенное превращение **Mn24** в **Mn4**.⁶ Затем ввиду большого избытка

⁶ Ацетилен-винилиденная перегруппировка фенилацетиленовых комплексов марганца $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$ (**Mn24**) и $\text{Cr}^*(\text{CO)}_2\text{Mn}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$ ускоряется в присутствии каталитических количеств уротропина (см. раздел III.1.2, а также работы [90,148]). Можно предположить, что перегруппировка **Mn24** \rightarrow **Mn4** прототируется $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P-OH}$ в качестве основания или диэтиловым эфиром в качестве основного растворителя. В отдельном эксперименте мы установили, что в отсутствие фосфинооксида комплекс **Mn24** практически полностью перегруппировывается в **Mn4** в растворе диэтилового эфира за 20 ч.

(C₆F₅)₂P(OH) по отношению к промежуточному **Mn19ж** происходит двойное присоединение *PA* формы и образование диокси дифосфина, как это происходит и в реакции **Mn4** с окисью дифенилфосфина (схема III.27).

Повышенная легкость нуклеофильного присоединения к винилиденовым комплексам по сравнению с их алкиновыми изомерами лежит в основе протекания катализируемых комплексами переходных металлов реакций концевых алкинов через винилиденовые интермедиаты [96, 185-189]. Полученные результаты имеют важное значение для понимания механизма катализируемых комплексами ПМ реакций гидрофосфорилирования терминальных алкинов.

Таким образом, найдены новые реакции фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4**, **Re3**) с гидрофосфорильными соединениями $\text{HP}(\text{O})\text{R}_2$, стереоселективно приводящие к η^2 -*E*-фосфорилалкеновым комплексам $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2\text{-E-H}[\text{R}_2(\text{O})\text{P}]\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$. DFT анализ реакций **Mn4** с $\text{HP}(\text{O})\text{Me}_2$ и $\text{HP}(\text{O})(\text{OMe})_2$ показал, что они протекают через начальное образование комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}=\}\text{Mn}\cdots\text{HO-PR}_2$, в котором минорная *PA* форма HO-PR_2 связана с металлом водородной связью, и последующее стереоселективное (*транс* к Ph группе) присоединение *PA* форм к винилиденовому C_α-атому, определяет как скорость процесса, так и анти-Марковниковское строение продукта реакции. Реакции могут протекать и при относительно небольших содержаниях активных *PA* форм в таутомерных равновесиях с не участвующими в реакции *PO* формами $\text{HP}(\text{O})\text{R}_2$. Возможно промотирование реакций основаниями в тех случаях, когда таутомерное равновесие нацело сдвинуто в сторону *PO* форм. Полагаем, что реакции могут быть распространены на другие ГФС и на винилиденовые комплексы других переходных металлов, а также на другие протонсодержащие гетероатомные нуклеофилы со связью E–H (E = P, S, Se и др.).

III.3. Реакции карбиновых комплексов Mn и Re с фосфинами

В предыдущих разделах описаны результаты исследований винилиденовых комплексов марганца и рения с фосфорными нуклеофилами. В этом разделе рассмотрены реакции P-нуклеофилов с карбиновыми комплексами марганца и

рения, содержащими тройную связь металл-углерод. Реакционная способность карбиновых комплексов подробно обсуждалась в работе Kim и Angelici [190]. В большинстве случаев реакции карбиновых комплексов с нуклеофилами протекают либо как нуклеофильное присоединение по карбиновому углеродному атому, либо как замещение других лигандов, координированных по металлу. На основании литературных данных по превращениям карбиновых комплексов переходных металлов с участием Р-нуклеофилов можно выделить несколько направлений данных реакций:

1) присоединение фосфорного нуклеофила к α -карбиновому атому с образованием фосфорзамещенных карбеновых комплексов. Впервые такое присоединение было показано в работе [191] на примере реакции *n*-толуидинового комплекса хрома *транс*-Br(CO)₄Cr \equiv C-Tol-*p* с PMe₃, приведшей к образованию цвиттер-ионного фосфониокарбенового комплекса *транс*-Br(CO)₄Cr=C(+PMe₃)-C₆H₄CH₃-*p*. Описано [192] образование аддукта карбинового комплекса [Cr*(CO)₂Re \equiv C-Ph]Cl с триметилфосфитом – [Cr*(CO)₂Re=C(+P(OMe)₃)-Ph]Cl.

2) обмен лигандов при металлоцентре;

3) присоединение фосфорного нуклеофила к C_γ-атому в случае алкенил- или алкинилзамещенных карбиновых комплексов. Например, PMe₃ региоселективно атакует C_γ-атом винилкарбинового лиганда в [Cr*(CO)₂Re⁺ \equiv C-C(H)=CMe₂]BF₄⁻ с образованием винилиденового комплекса [Cr*(CO)₂Re=C=C(H)C(+PMe₃)Me₂]BF₄⁻ [193].

4) замещение вспомогательных лигандов на фосфорный в координационной сфере металла, иногда сопровождающееся сочетанием карбинового и другого углерод-содержащего лиганда. Например, в отличие от карбинового комплекса рения [Cr*(CO)₂Re \equiv C-Ph]Cl его технециевый аналог [Cr*(CO)₂Tc \equiv C-Ph]Cl при взаимодействии с P(OMe)₃ давал η^2 -кетенильный комплекс {Cr*(CO)[P(OMe)₃] $\overline{\text{TcC}}(\text{CO})\text{Ph}$ }Cl – продукт карбин-карбонильного сочетания, индуцируемого внедрением P(OMe)₃ в координационную сферу металла [192].

5) нуклеофильное замещение уходящей группы при карбиновом атоме молекулой P(III) донора. Так, метилтиокарбиновый комплекс $\text{Tr}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CSCH}_3$ реагирует с $\text{P}(\text{Et})_3$ в присутствии $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ с образованием катионного фосфониокарбинового комплекса $[\text{Tr}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CPEt}_3][\text{PF}_6]$; в реакции же с избытком $\text{P}(\text{Me})_3$ образуется бис(фосфонио)карбеновый комплекс $[\text{Tr}'(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}^+(\text{P}(\text{Me})_3)_2][\text{PF}_6]$, который в растворе находится в равновесии с фосфониокарбиновым комплексом $[\text{Tr}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CP}(\text{Me})_3]^+[\text{PF}_6]^-$ [194].

6) внутримолекулярное сочетание фосфинового и карбинового лигандов под действием внешнего реагента. Так, при воздействии CO под давлением на метиновый комплекс с тремя фосфиновыми лигандами $\text{W}(\equiv\text{CH})(\text{H})(\text{P}(\text{Me})_3)_3\text{Cl}_2$ образуется фосфониометильный комплекс $\text{W}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Me})_3)(\text{P}(\text{Me})_3)_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ [195].

7) Если присоединяющийся к карбиновому центру P-донор содержит уходящую группу или подвижный атом, то такое присоединение может сопровождаться вторичными процессами, в конечном итоге которых атом фосфора координируется с металлом. Например, хлорфосфины ($\text{ClP}(\text{Me})_2$, $\text{ClP}(\text{Ph})_2$) присоединяются к карбиновым комплексам $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-\text{R}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Tol}$) и $\text{Tr}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{Tol}, \text{Ph}$) [196, 197], давая после удаления хлорид-иона в присутствии NaBPh_4 или TiPF_6 либо η^2 -фосфинокарбеновые комплексы $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\overline{\text{C}(\text{R})-\text{PR}'_2}]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{BPh}_4, \text{PF}_6$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (схема III.35, путь (а)), либо в отсутствие NaBPh_4 η^3 -фосфинокетеновый комплекс **W1** [198] (схема III.35, (б)).

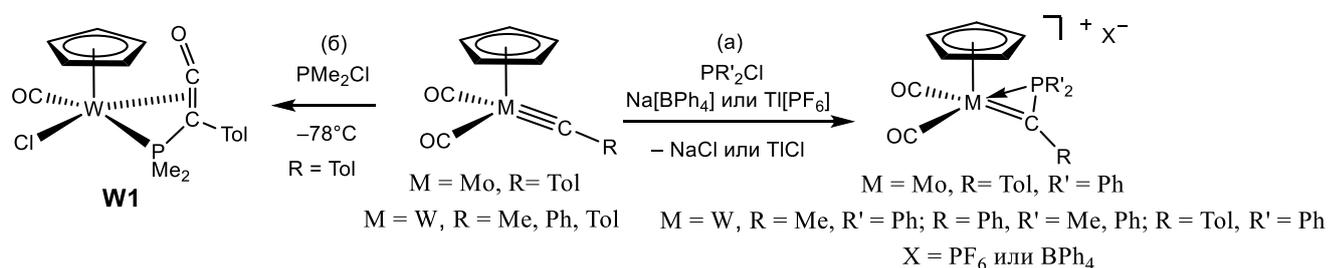


Схема III.35. Взаимодействие хлорфосфинов с комплексами молибдена и вольфрама.

В работах группы Люгана [199,200] установлено, что η^1 - α -фосфинокарбеновые комплексы марганца $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{PR}'\text{R}''$, полученные в результате нуклеофильного присоединения первичного Me_3PH_2 и вторичных фосфинов HPPH_2 , $\text{HP}(\text{N}(\text{Pr}^i)_2)_2$, HPMeMe_3 к карбиновыми катионами марганца

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CR}]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), оказываются термолабильными и испытывают внутримолекулярное внедрение CO с образованием η^3 -фосфинокетеновых комплексов $\text{Cp}(\text{CO})\text{Mn}\{\eta^3\text{-C}(\text{O})\text{C}(\text{Ph})\text{PR}'\text{R}''\}$ (схема III.36).

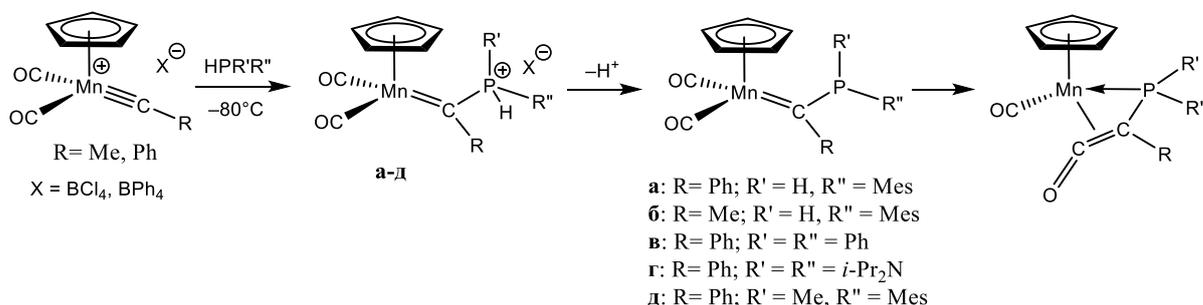


Схема III.36 – Образование η^3 -фосфинокетеновых комплексов марганца.

Т.о., пути взаимодействия P(III) нуклеофилов с карбиновыми комплексами ПМ весьма разнообразны. В настоящей работе на примере реакций карбиновых комплексов Mn с третичными и вторичными фосфинами найдены многие из этих путей и неизвестные ранее реакции, которые имеют потенциал для применения в органическом синтезе, в частности для синтеза дифосфиновых лигандов.

III.3.1. Реакции карбиновых комплексов Mn и Re с третичными фосфинами

III.3.1.1. Синтез фосфиокарбеновых комплексов

В разделе III.2.1 при исследовании протонирования фосфиоэтирильных аддуктов $[\text{M}]^-\text{C}(^+\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn7**) и в разделе III.2.2 при исследовании протонирования фосфио-алленильных комплексов $[\text{M}]^-\text{C}(^+\text{PR}_3)=\text{C}=\text{C}(\text{R}')\text{Ph}$ (**Mn11**) высказывалось предположение, что одним из возможных путей образования соответствующих фосфиоалкеновых $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2\text{-HC}(^+\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}]\text{BF}_4^-$ или фосфиоалленовых $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2\text{-HC}(^+\text{PR}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}]\text{BF}_4^-$ продуктов могло бы быть первоначальное протонирование аддукта по C_β с образованием соответствующих карбеновых комплексов $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(^+\text{PR}_3)\text{-CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Mn28**, **Re14**) и $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(^+\text{PR}_3)\text{-C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn26**) и последующий перенос протона на атом C_α . Но расчеты методом DFT для протонирования комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}(^+\text{PMe}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn7a**) показали энергетическую невыгодность образования фосфиокарбенового комплекса $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(^+\text{PMe}_3)\text{-CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Mn28a**) и предпочтительную реализацию иного маршрута: протонирование атома металла с

образованием гидридного интермедиата $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}(\text{H})-\text{C}^+(\text{PMe}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn9a**) и последующее его восстановительное элиминирование до π -олефинового катиона $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2-\text{HC}^+(\text{PMe}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$ (**Mn8a**). Такой маршрут реакции был подтвержден результатами ЯМР ^1H исследования протонирования рениевых аддуктов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}^--\text{C}^+(\text{PMe}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re5a,в**) (см. раздел III.2.1).

Установлено, что комплексы $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}^+(\text{PR}_3)-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Mn28, Re14**) и $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}^+(\text{PR}_3)-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn26**) могут быть получены из винилиденовых **Mn4, Re3** и алленилиденового **Mn1** комплексов при изменении порядка добавления реагентов: вначале добавление кислоты с образованием карбиновых комплексов $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-\text{R}]^+\text{X}^-$ ($\text{R} = \text{Vn}, \text{CH}=\text{CPh}_2$) (**Mn3-BF4, Mn27-BF4**), а затем реакция с третичными фосфинами. Так были получены фосфониокарбеновые комплексы $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}^+(\text{PR}_3)-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn26a-г**), $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}^+(\text{PR}_3)-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Mn28б,в**), $[\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}^+(\text{PPh}_2\text{Me})-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Mn30в**), $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}^+(\text{PR}_3)-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Re14б,в**) ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$ (а), PPhMe_2 (б), PPh_2Me (в), PPh_3 (г)) (эти результаты были представлены в [201]).

Вначале из винилкарбинового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn3-BF4**) и третичных фосфинов получали серию фосфониокарбеновых комплексов $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}^+(\text{PR}_3)-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn26a-г**). Реакцию проводили при низкой температуре (-70°C) в CH_2Cl_2 . Фосфины присоединяются исключительно по карбиновому C_α -атому (схема III.37).

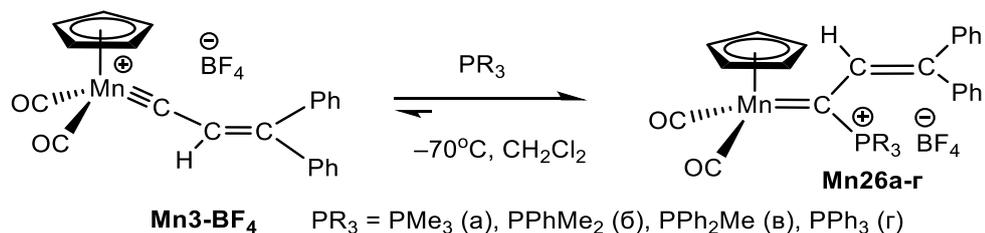
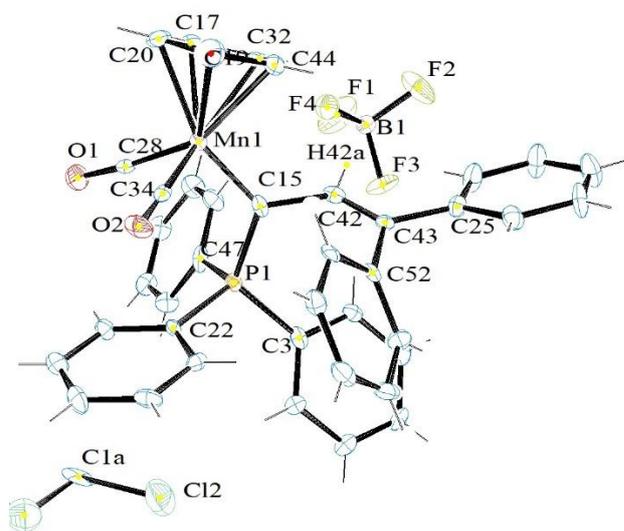


Схема III.37. Синтез винил(фосфонио)карбеновых комплексов марганца **Mn26a-г**.

ИК-мониторинг реакции **Mn3-BF4** и PPh_3 указывает на обратимость образования фосфонио-карбеновых комплексов: при растворении чистого комплекса **Mn26г** в CH_2Cl_2 наблюдается его частичная диссоциация ($\sim 5\%$) на исходный карбиновый комплекс **Mn3-BF4** и PPh_3 . Равновесие в сторону образования аддуктов можно сдвинуть добавлением избытка фосфина. Согласно

ИК-спектрам фосфониокарбеновые аддукты с более основными фосфинами **Mn26a-в** не диссоциируют. В этом контексте просматривается корреляция с фосфониоалленильными аддуктами **Mn11** (схема III.14). Так, сообщается [105], что аддукт $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_3) = \text{C} = \text{CPh}_2$ (**Mn11г**) в растворе частично диссоциирован, тогда как диссоциация для $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me}) = \text{C} = \text{CPh}_2$ (**Mn11в**) не наблюдается. Фосфониокарбеновые комплексы **Mn26a-г** охарактеризованы методами ИК, ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии и элементным анализом. Строение комплекса **Mn26г** подтверждено методом РСА (рис. III.11).



Основные длины связей (Å) и углы(°): Mn1–C15 1.859, Mn1–C28 1.792, Mn1–C34 1.834, C15–C42 1.486, C42–H42a 0.931, C15–P1 1.824, O1–C28 1.148, O2–C34 1.137; C28–Mn1–C34 86.7, C28–Mn1–C15 100.4, C28–Mn1–C17 89.5, C28–Mn1–C32 120.4, C34–Mn1–C15 95.7, C15–Mn1–C32 93.8, C42–C15–Mn1 123.2, C42–C15–P1 113.6, P1–C15–Mn1 122.6, C43–C42–C15 128.9, C42–C43–C52 121.4, C42–C43–C25 121.1, O1–C28–Mn1 174.0, O2–C34–Mn1 179.2.

Рис. III.11 – Строение молекулы $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn} = \text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_3) - (\text{H})\text{C} = \text{CPh}_2][\text{BF}_4^-]$ (**Mn26г**).

Необходимые для получения бензил(фосфонио)карбеновых комплексов марганца $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn} = \text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})\text{Bn}]\text{BF}_4^-$ (**Mn28в**) и рения $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re} = \text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)\text{Bn}]\text{BF}_4^-$ (**Re146,в**) карбиновые комплексы $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn} \equiv \text{C} - \text{Bn}]^+\text{BF}_4^-$ (**Mn27-BF₄**) и $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re} \equiv \text{C} - \text{Bn}]^+\text{BF}_4^-$ (**Re13-BF₄**) не удавалось выделить в индивидуальном виде даже при использовании стерически нагруженных тетраарилборатных анионов, которые, как известно, позволяют повысить устойчивость нестабильных катионов. Так, при добавлении кислоты Брукхарта к комплексу $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn} = \text{C} = \text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4**) судя по ИК-спектру образуется карбиновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn} \equiv \text{C} - \text{Bn}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ (**Mn27-BAr^F₄**). Однако при отогревании его раствора до 0°C и попытке выделения осаждением происходит его превращение в металлкарбонил-содержащие соединения неустановленного строения. Поэтому карбиновый комплекс не выделяли в чистом

виде, а генерировали *in situ* при температуре около -70°C и вводили в реакцию с фосфином при еще более низкой температуре -80°C (схема III.38). Такую низкую температуру важно поддерживать как при добавлении фосфина, так и при осаждении продукта эфиром, поскольку при повышении температуры продукт **Mn28в** загрязняется фосфониевой солью $[\text{MePh}_2\text{PH}]^+\text{BF}_4^-$, которая, вероятно, возникает вследствие депротонирования фосфином карбинового комплекса **Mn27-BF₄** до винилиденевого комплекса **Mn4** или протонирования фосфина кислотой $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, берущейся в избытке на стадии получения карбинового комплекса для смещения равновесия $\text{Mn4} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn27-BF}_4$ вправо. Вероятно, понижение температуры приводит к замедлению этих побочных процессов и тем самым к более полному вовлечению фосфина в реакцию присоединения по карбиновому C_α -атому. После добавления PPh_2Me к раствору **Mn27-BF₄** в CH_2Cl_2 в ИК-спектре наблюдается исчезновение полос карбинового комплекса ν_{CO} 2102 (ср), 2056 cm^{-1} (ср) и появление полос ν_{CO} 2014 (ос), 1950 (ос) фосфониокарбенового комплекса **Mn28в**.

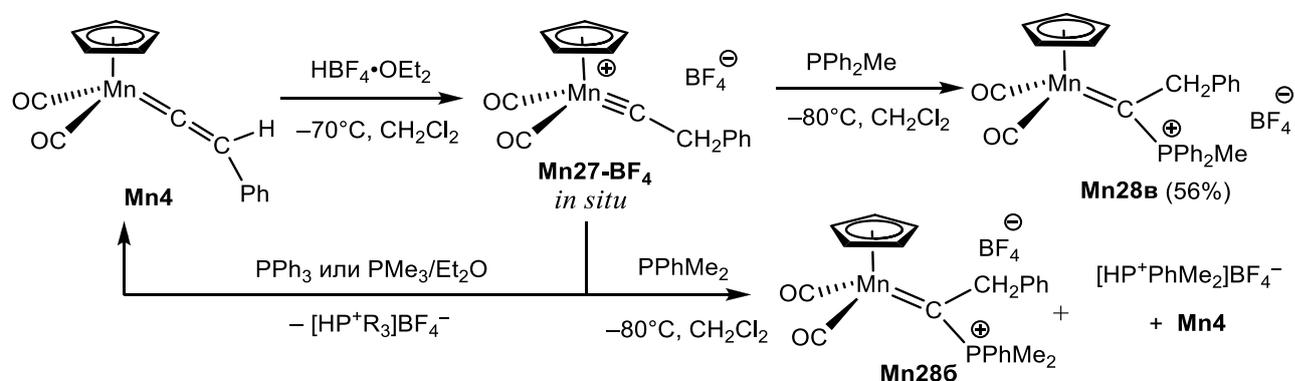


Схема III.38 – Синтез бензил(фосфонио)карбеновых комплексов **Mn286,в**.

В отличие от винилкарбинового комплекса **Mn3-BF₄** бензилкарбиновый комплекс **Mn27-BF₄** не вступал в реакцию с PPh_3 и поэтому получить соответствующий комплекс $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{PPh}_3)-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Mn28г**) не удалось: карбиновый комплекс **Mn27-BF₄** всего лишь депротонировался до винилиденевого **Mn4** с выделением соли $[\text{HPPh}_3]\text{BF}_4$. То же самое наблюдалось в реакции эфирного раствора PMe_3 с комплексом **Mn27-BF₄**. В случае PPh_3 предпочтительность депротонирования присоединению по C_α можно объяснить стерическими факторами, а в случае PMe_3 – большей основностью этого фосфина

или избытком присутствующего в системе основного растворителя (поскольку его используют в виде разбавленного эфирного раствора). В реакции **Mn27-BF₄** с **PPhMe₂** наблюдалось как присоединение по C_{α} -атому, так и депротонирование до винилиденового комплекса **Mn4** (характерным признаком депротонирования является появления кирпично-красной окраски винилиденового комплекса **Mn4**).

Похожие наблюдения получены при изучении реакций третичных фосфинов с карбиновым комплексом рения $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Ph}]^+\text{BF}_4^-$ (**Re13-BF₄**) (схема III.39). Карбиновый комплекс рения **Re13-BF₄** не присоединяет **PPh₃** по C_{α} -атому. Добавление третичных фосфинов **PPh₂Me** и **PPhMe₂** к раствору **Re13-BF₄** в CH_2Cl_2 при -80°C приводит к смеси фосфониокарбеновых комплексов $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}(\text{PR}_3)-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Re146,в**) и протонированных фосфинов $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{Me}]^+\text{BF}_4^-$ или $[\text{PhP}(\text{H})\text{Me}_2]^+\text{BF}_4^-$. В виде этих смесей эти комплексы и были охарактеризованы методами ИК, ^1H и ^{31}P ЯМР спектроскопии.

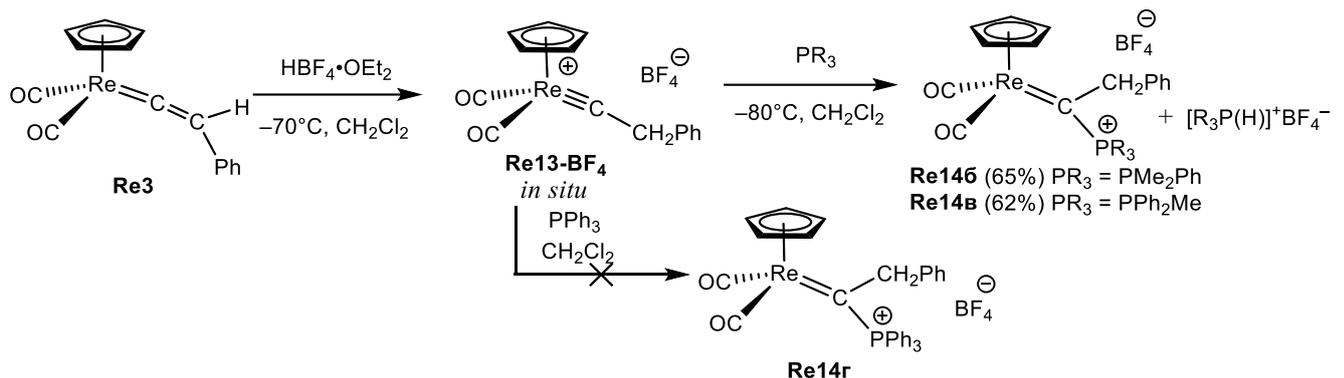


Схема III.39 – Синтез комплексов $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}(\text{PR}_3)-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Re146,в**).

Введение пяти метильных заместителей в Cp -кольцо увеличивает нуклеофильность C_{β} -атома в $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn5**) и позволяет выделить карбиновый комплекс $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4$ (**Mn29-BF₄**) в индивидуальном виде после протонирования **Mn5** кислотой $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ и последующего осаждения продукта эфиром. **Mn29-BF₄** можно даже хранить какое-то время (1-2 недели) в морозильной камере без существенного разложения. Выделение карбиновых комплексов в индивидуальном виде позволяет избавиться от избытка кислоты, используемой в 1,5-2-кратном избытке на стадии протонирования в случае комплексов с незамещенным Cp -лигандом, и тем самым от примесей фосфониевых солей, возникающих при протонировании фосфинов.

Добавление фосфина PPh_2Me к раствору Mn29-BF_4 в дихлорметане дает фосфониокарбеновый комплекс $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{PPh}_2\text{Me})-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Mn30в**) (схема III.40), охарактеризованный ИК-спектрами. При попытке снять спектры ЯМР ^1H и ^{31}P в дейтероацетоне наблюдалось превращение в η^2 -фосфониоолефиновый изомер. Это первый пример карбен-олефиновой перегруппировки на объектах настоящей работы. Превращение фосфонио-карбеновых комплексов в фосфониоалленовые $[\text{Mn}]\{\eta^2-\text{HC}(\text{P}^+\text{R}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\text{BF}_4^-$ и фосфониоолефиновые изомеры $[\text{M}]\{\eta^2-\text{HC}(\text{P}^+\text{R}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}\text{BF}_4^-$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) при растворении в ацетоне установлено и для других полученных в настоящей работе фосфониокарбеновых комплексов. Более подробно эти превращения описаны ниже.

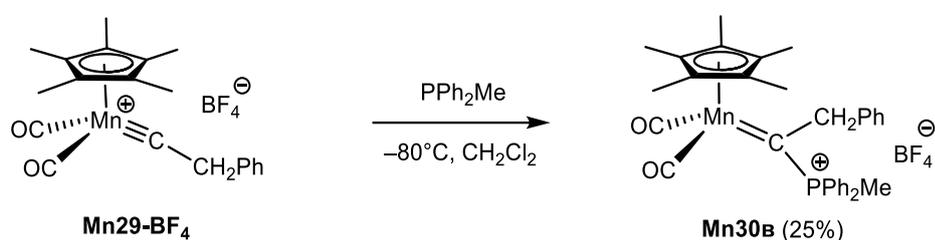


Схема III.40 – Синтез комплекса $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Mn30в**).

Замена CO в комплексе **Mn4** на фосфиновый лиганд с получением $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn6**) и последующее его протонирование тетрафторборной кислотой или кислотой Брукхарта дает устойчивые на воздухе карбиновые комплексы $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{X}$ (**Mn31-X**; $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)_4^-$) (схема III.41).

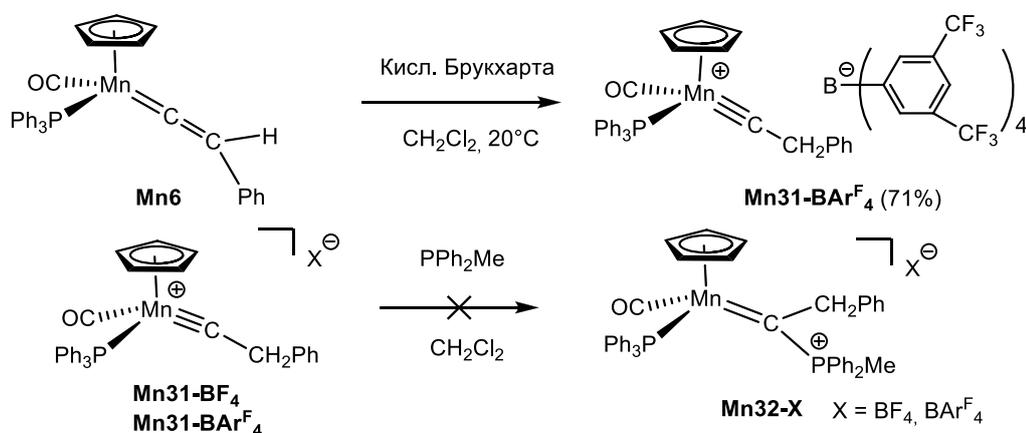


Схема III.41 – Синтез комплекса $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Ph}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]^-$ (**Mn31-BAr^F₄**).

Первый из этих карбиновых комплексов описан в работе [110], тогда как

второй получен в настоящей работе впервые. Его строение было подтверждено данными ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{11}B , масс-спектрометрии и элементного анализа. В этих комплексах бензильные протоны диастереотопны; их резонансы в спектре ЯМР ^1H проявляются как два разных дублета при δ 3.83 и 4.07 м.д. Такое диастереотопное поведение связано с наличием металлического хирального центра, так что при любом повороте вокруг связи $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ связи карбинового лиганда бензильные протоны остаются неэквивалентными (планарная хиральность). В ИК-спектре $\text{Mn31-BAr}^{\text{F}_4}$ наблюдается одна полоса в металлкарбонильной области при 2020 см^{-1} , которая сдвинута в область более высоких частот по сравнению с полосой 1900 см^{-1} винилиденового комплекса **Mn6**; такой сдвиг обусловлен как наличием положительного заряда в $\text{Mn31-BAr}^{\text{F}_4}$, так и более акцепторным характером карбинового лиганда. Вследствие недостаточной электрофильности карбинового атома или стерических препятствий, создаваемых объемным PPh_3 -лигандом, карбиновые катионы Mn31-BF_4 или $\text{Mn31-BAr}^{\text{F}_4}$ не присоединяют PMePh_2 и не образуют фосфониокарбеновых комплексов $[\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{MePh}_2)\text{Bn}]\text{X}^-$ (**Mn32-X**, $\text{X} = \text{BF}_4, \text{BAr}_4^{\text{F}}$).

III.3.1.2. Фосфониокарбен-олефиновая перегруппировка

Как упомянуто в предыдущем разделе, при попытке снять спектры фосфониокарбеновых комплексов в дейтероацетоне мы наблюдали их постепенное превращение в фосфонио-олефиновые или фосфониоалленовые комплексы. Понимание закономерностей взаимопревращений карбеновых и олефиновых комплексов имеет важное значение. Например, в реакциях метатезиса олефинов карбеновый комплекс используют в качестве катализатора и при изучении таких каталитических реакций необходимо убедиться в отсутствии карбен-олефинового превращения; иначе катализатор будет просто выведен из сферы реакции.

Первые сообщения о карбен-олефиновом превращении опубликованы Фишером [202] и Кэйси [203], которые наблюдали данную реакцию на диалкилкарбеновых комплексах вольфрама. В литературе описано несколько

примеров карбен-олефиновой [56] и олефин-карбеновой перегруппировок [204-206] для комплексов переходных металлов, а также примеры образования карбеновых лигандов в реакциях олефинов с комплексами переходных металлов без промежуточного выделения олефиновых комплексов [207-208].

Анализ литературных данных показывает, что процессы трансформации карбеновых лигандов в олефиновые наблюдаются, как правило, для электрофильных карбеновых комплексов средних и поздних переходных металлов в низкой степени окисления, а обратные превращения, т.е. олефиновых комплексов в карбеновые, в основном происходят для комплексов ранних переходных металлов в высокой степени окисления (комплексы типа Шрока с нуклеофильным карбеновым атомом углерода). В настоящей работе, мы наблюдали превращение карбеновых комплексов в олефиновые и алленовые комплексы марганца и рения; при этом обратного превращения не наблюдалось.

Для прояснения механизма КОП совместно с Езерницкой М.Г. изучено поведение фосфониокарбеновых комплексов $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{PR}_3)^+-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn26a-г**) и $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{PPh}_2\text{Me})-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Mn28в**) в различных растворителях (CH_2Cl_2 , ТГФ, ацетон, ацетонитрил) методом ИК спектроскопии. Установлено, что в CH_2Cl_2 фосфониокарбеновые комплексы **Mn26a-г** в течение 1-2 ч не испытывают существенных превращений. Комплексы **Mn26a-в** при выдерживании в ТГФ в течение суток превращаются в фосфониоалленовые изомеры $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2-\text{HC}(\text{PR}_3)^+=\text{C}=\text{CPh}_2\}]\text{BF}_4^-$ (**Mn13a-в**) (схема III.42). Исключением является комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{PPh}_3)^+-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn26г**), который при растворении в ТГФ практически сразу дает смесь соединений, основными из которых являются цвиттер-ионный аддукт $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}(\text{PPh}_3)^+=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn11г**) и продукт его диссоциации алленилиденный комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**) (отнесение полос проводилось по их соответствию соединениям, описанным в предыдущих разделах). При этом в ИК-спектре смеси также наблюдаются небольшие полосы продукта перегруппировки – фосфониоалленового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2-\text{HC}(\text{PPh}_3)^+=\text{C}=\text{CPh}_2\}]\text{BF}_4^-$ (**Mn13г**), а после длительного (на протяжении суток)

выдерживания реакционной смеси основным продуктом становится фосфиновый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPh}_3)$ (ν_{CO} 1932, 1868 cm^{-1}).

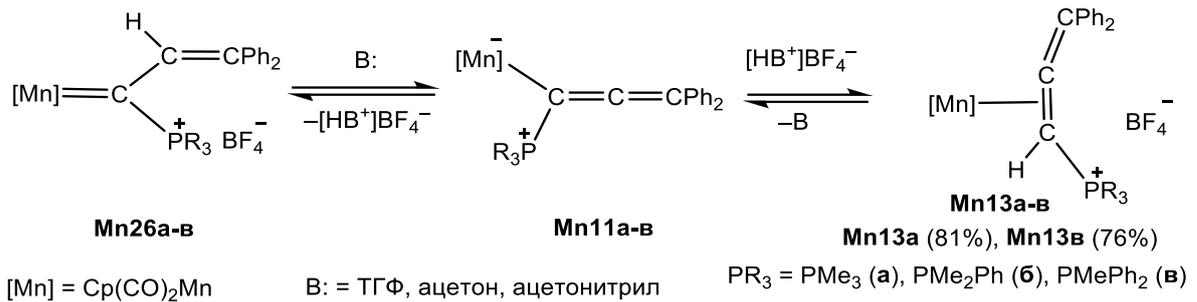


Схема III.42 – Превращение **Mn26a-в** в фосфиноалленовые изомеры **Mn13a-в**.

При растворении $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{PPh}_2\text{Me})-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn26в**) в ТГФ в первые минуты наблюдается уменьшение интенсивности его карбонильных полос и появление полос цвиттер-ионного интермедиата $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}(\text{PPh}_2\text{Me})=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn11в**). В течение первого часа интенсивность полос **Mn11в** постепенно нарастала, а затем начала убывать и появлялись полосы алленового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2-\text{HC}(\text{PPh}_2\text{Me})=\text{C}=\text{CPh}_2\}]\text{BF}_4^-$ (**Mn13в**) (наряду с ним наблюдается незначительное образование комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPh}_2\text{Me})$) (рис III.12).

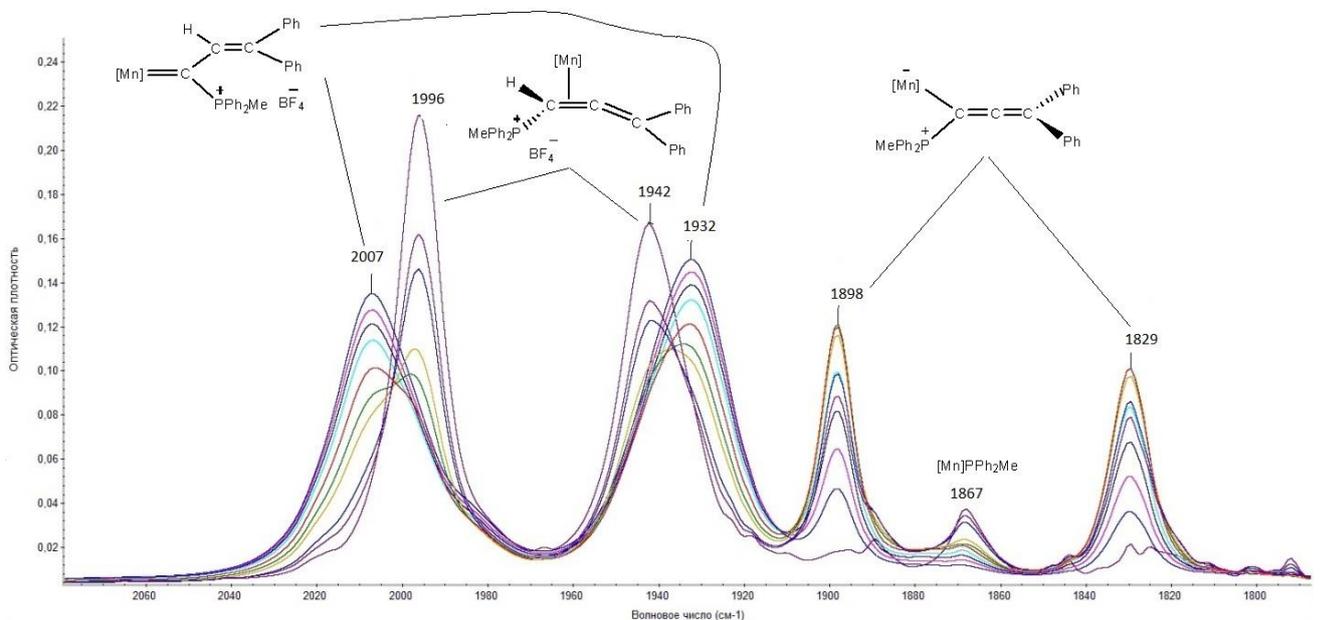


Рис. III.12 – Изменение ИК-спектра раствора **Mn26в** в ТГФ ($c = 2 \times 10^{-2}$ М).

При увеличении концентрации в 4 раза ($c = 8 \times 10^{-2}$ М) скорости исчезновения **Mn26в** и образования продукта перегруппировки увеличиваются. Однако максимально достигаемая равновесная концентрация **Mn11в** в этом

случае меньше, чем в опыте с меньшей исходной концентрацией карбенового комплекса. Т.е. соотношение скоростей стадий депротонирования k^1 и протонирования k^2 (k^2/k^1) увеличивается с увеличением исходной концентрации **Mn26в**.

На рис. III.13 представлены кривые изменения концентраций исходного комплекса **Mn26в**, продукта перегруппировки **Mn13в** и интермедиата **Mn11в** со временем, полученные после обработки ИК-спектров в программе OMNIC (разделение пиков проводили с помощью функции Peak Resolve).

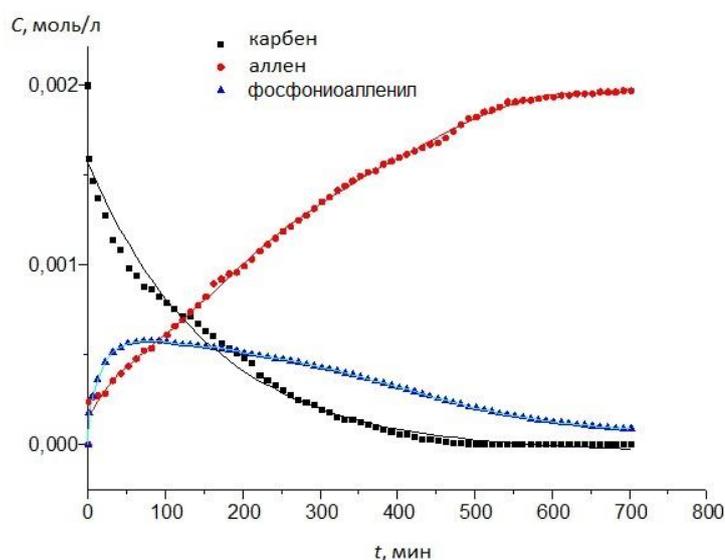


Рис. III.13 – Концентрационные кривые для превращения **Mn26в** → **Mn13в** в ТГФ.

Для реакции **Mn26в** в ацетоне и ацетонитриле также наблюдается уменьшение равновесной концентрации цвиттер-ионного фосфониоалленильного комплекса **Mn11в**. По данным ИК-мониторинга максимально достигаемая концентрация **Mn11в** в различных растворителях изменяется в следующем порядке $c_{\text{макс}}(\text{ТГФ}) > c_{\text{макс}}(\text{ацетон}) > c_{\text{макс}}(\text{CH}_3\text{CN})$. Наблюдаемая закономерность коррелирует с увеличением кислотности соответствующей сопряженной кислоты ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}(\text{H})^+$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}(\text{H})^+$), которая, вероятно, и является протонирующей частицей в рассматриваемых растворителях. Так, согласно данным, доступным на сайте <https://organicchemistrydata.org/> для протонированной формы ТГФ $pK_a(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+) = -2.05$ [209], протонированной формы ацетона $pK_a(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+) = -3.1$ [210], -5.1 [211] и протонированной формы ацетонитрила

$pK_a(\text{CH}_3\text{CNH}^+) = -10.0$ [210]. Приведенные значения соответствуют водным растворам и поэтому к легкости перегруппировок они имеют косвенное отношение. Было бы правильнее рассматривать протонированную форму в виде кластеров, образованных протоном и несколькими молекулами растворителя, но такое рассмотрение достаточно сложно и выходит за рамки настоящей работы.

При изучении поведения RPhMe_2 -карбенового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{PPhMe}_2)-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4$ (**Mn266**) в ТГФ методом ИК-спектроскопии наблюдалась спектральная картина, аналогичная таковой для RPh_2Me -карбенового комплекса **Mn26в** (рис. III.14).

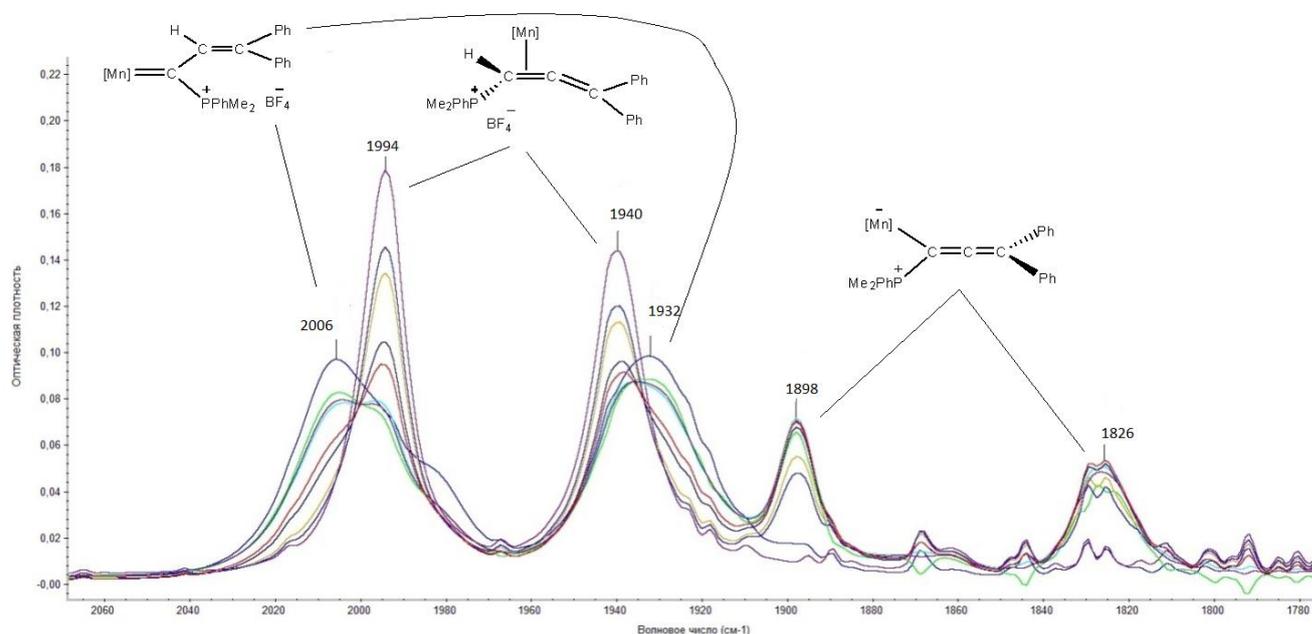
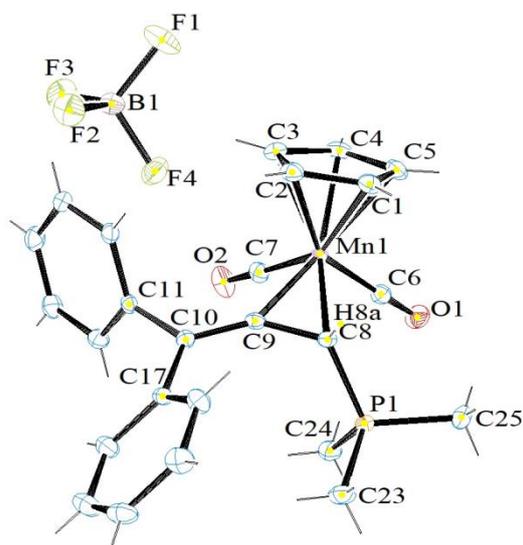


Рис. III.14 – Изменение ИК-спектра раствора **Mn266** в ТГФ ($c = 2 \times 10^{-2}$ М).

Следует отметить, что максимально достижимая равновесная концентрация цвиттер-ионных интермедиатов **Mn11a-в** уменьшалась с увеличением количества донорных метильных групп при фосфониевом атоме. Это можно объяснить, во-первых, понижением кислотности (pK_a) связи $\text{C}_\beta\text{-H}$ в карбеновом лиганде с увеличением основности фосфина, т.е. отрыв протона растворителем происходит с меньшей скоростью, а, во-вторых, увеличением электронной плотности на атоме марганца с увеличением количества метильных заместителей при атоме фосфора, что облегчает протонирование цвиттер-ионного интермедиата. Стоит отметить, что побочное образование фосфинового комплекса типа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PR}_3)$ также снижается с увеличением основности фосфина, что возможно является

следствием большей стабильности конечного алленового продукта (меньшей склонности к замещению алленового лиганда на фосфин в комплексах **Mn13**) и меньшей склонности присутствующих в системе интермедиатов к диссоциации по связи С–Р с выделением свободного фосфина.

В препаративных экспериментах комплексы **Mn13a** и **Mn13b** выделены с выходами 81 и 76%, соответственно. Данные спектроскопии ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ для указанных комплексов соответствуют таковым для фосфониоалленовых комплексов, полученных протонированием цвиттер-ионных фосфониоалленильных комплексов **Mn11b** и **Mn11a** с помощью $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (см. схема III.14). Строение $\text{CpMn}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-HC}(\text{P}^+\text{Me}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\text{BF}_4^-$ (**Mn13a**) дополнительно подтверждено данными РСА (рис. III.15).



Основные длины связей (Å) и углы(°): Mn1–C1 2.181, Mn1–C2 2.164, Mn1–C6 1.802, Mn1–C7 1.794, Mn1–C8 2.122, Mn1–C9 2.020, O1–C6 1.152, O2–C7 1.147, C8–C9 1.411, C9–C10 1.341, C10–C11 1.497, C8–H8a 0.980, C8–P1 1.775, C23–P1 1.799; Mn1–C8–P1 123.3, Mn1–C9–C10 143.4, Mn1–C6–O1 176.5, Mn1–C7–O2 177.0, F1–B1–F4 109.8, H8a–C8–C9 112.7, H8a–C8–P1 112.7, C6–Mn1–C7 84.4, C8–Mn1–C9 39.7, C6–Mn1–C8 92.0, C7–Mn1–C9 81.8, C8–C9–C10 142.5, C9–C10–C11 120.7, C9–C10–C17 120.4, C9–C8–P1 121.4, C9–C8–Mn1 66.2, C8–P1–C24 111.6.

Рис. III.15 – Строение молекулы $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}(\text{P}^+\text{Me}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}][\text{BF}_4^-]$ (**Mn13a**).

В сравнении с винилкарбеновым производным **Mn26b** бензилкарбеновый комплекс **Mn28b** с таким же фосфониевым заместителем при α -атоме подвергается аналогичному превращению в фосфониолефиновый комплекс **Mn8b** (ν_{CO} 1984, 1924 cm^{-1}) быстрее, при этом быстрее происходило как его депротонирование в соответствующий цвиттер-ионный фосфониостирильный комплекс **Mn7b**, так и протонирование **Mn7b** в олефиновый комплекс **Mn8b**, поэтому мы проводили наблюдение за ходом перегруппировки через более короткие промежутки времени (см. схему III.43). При этом максимально

III.3.1.3. Теоретический анализ карбен-олефиновой перегруппировки

Для более глубокого понимания механизма карбен-олефиновой перегруппировки (КОП) к.х.н. Чамкиным А.А. проведен теоретический анализ превращения карбенового комплекса $[\text{CpMn}(\text{CO})_2=\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Mn28в**) в олефиновый изомер $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\{\eta^2-\text{HC}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})=\text{CHPh}\}]\text{BF}_4^-$ (**Mn8в**) методом функционала электронной плотности (DFT). На основании изменения ИК-спектров, показанных выше, и данных по протонированию аддуктов **Mn7** (раздел III.2.1) предложена следующая схема перегруппировки:

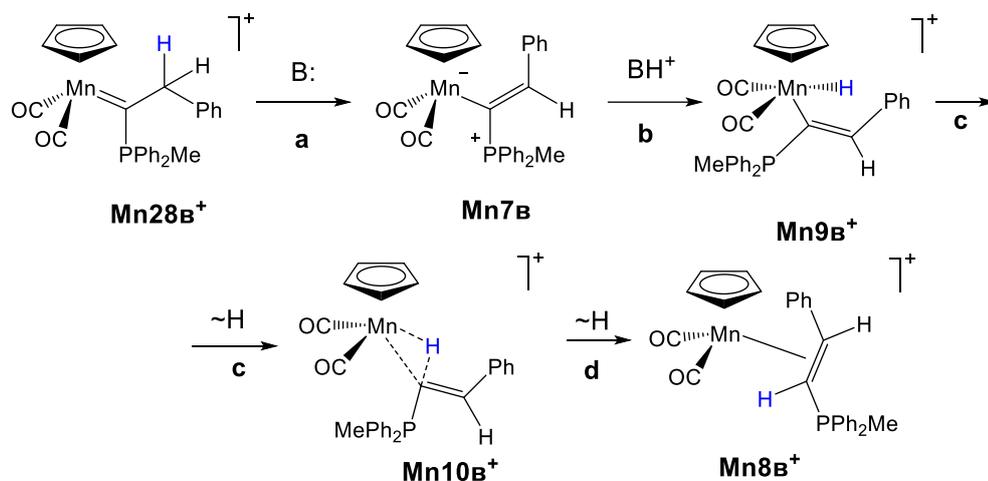


Схема III.44 – Предполагаемая схема перегруппировки $[\text{Mn28в}]^+ \rightarrow [\text{Mn8в}]^+$.

Расчеты проведены методом DFT M06-L/Def2-TZVPP с учетом дисперсионной поправки GD3, сольватации ТГФ в модели SMD. Все соединения синглетные, заряды: 0 для **Mn7в** и +1 для остальных. Предложенный путь **Mn7в**-**Mn9в**-**Mn10в**-**Mn8в** аналогичен маршруту протонирования фосфониовинильных комплексов марганца (схема III.12). В ИК-спектре наблюдается изменение полос исходного комплекса **Mn28в**, интермедиата **Mn7в** и продукта **Mn8в**. Интермедиаты **Mn9в** и **Mn10в** не видны в ИК-спектре, поскольку стадии **c** и **d** очень быстрые.

Начальная стадия (**a**) – депротонирование карбенового комплекса **Mn28в**⁺ в цвиттер-ионный фосфониостирильный интермедиат **Mn7в**. Их структуры показаны на рис. III.18. Моделирование таких реакций депротонирования-протонирования осложнено неясностью стехиометрии сольватированного растворителем протона. Для расчетов условно принято, что в депротонировании

участвуют две молекулы ТГФ и что $[(\text{TГФ})_2\text{H}]^+$ – «сопряженная кислота» (рис. III.19), т.е. уравнение стадии (а) $\text{Mn28в} + 2 \text{ТГФ} \rightarrow \text{Mn7в} + [(\text{TГФ})_2\text{H}]^+$, а далее Mn7в протонируется сопряженной кислотой $[(\text{TГФ})_2\text{H}]^+$. В таком случае для стадии (а) $\Delta G = +10.4$ ккал/моль (для депротонирования одной молекулой ТГФ $\Delta G = +18.2$ ккал/моль).

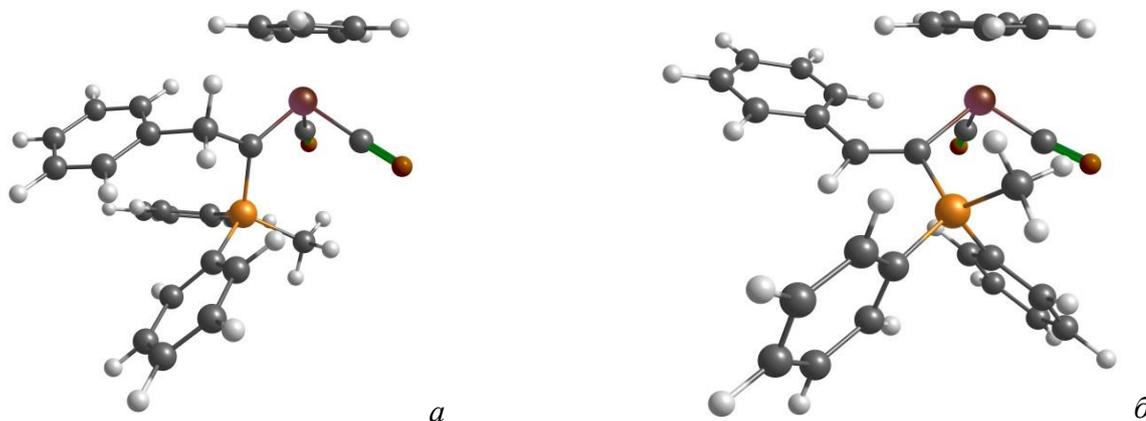


Рис. III.18 – Расчетные геометрии молекул (а) Mn28в^+ и (б) Mn7в .

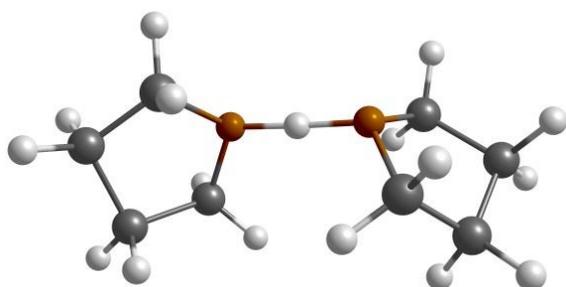


Рис. III.19 – Выбранная для расчетов модель сольватированного протона $[(\text{TГФ})_2\text{H}]^+$

Стадия (б) представляет собой обратную реакцию – протонирование Mn7в только теперь не по атому C_β или C_α , а по атому Mn с образованием гидрида Mn9в^+ : $\text{Mn7в} + [(\text{TГФ})_2\text{H}]^+ \rightarrow \text{Mn9в}^+ + 2 \text{ТГФ}$. Структура Mn9в^+ показана на рис. III.20. Для этой стадии расчетное $\Delta G = -6.2$ ккал/моль.

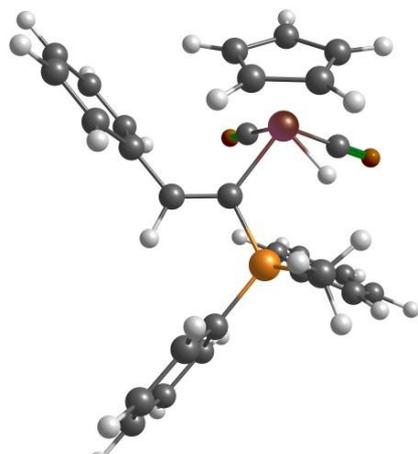


Рис. III.20 – Геометрия гидридного комплекса *цис*- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})-\text{C}(\text{P}^+\text{Me}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (Mn9в^+).

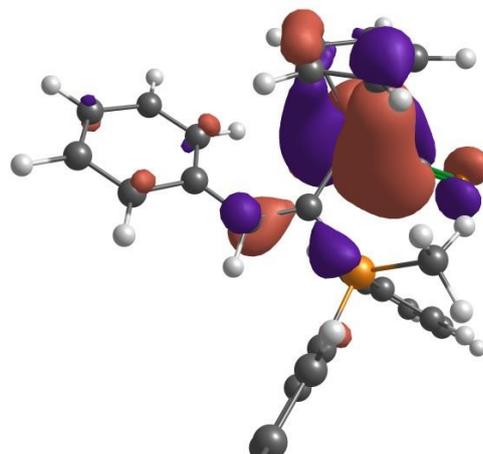


Рис. III.21 – ВЗМО возможных центров протонирования в комплексе Mn7в .

Протонирование протекает по металлу, а не по C_α , поскольку ВЗМО комплекса **Mn7в** почти полностью состоит из d -орбиталей марганца, имеет малый вклад от C_β и совсем не локализована на C_α атоме, так что возможность атаки протона по C_α исключена (рис. III.21).

Стадия (с) состоит в изомеризации гидроксида **Mn9в** в агостический комплекс **Mn10в**. На рис. III.22 показаны слева направо катионный комплекс **Mn9в**, переходное состояние (ПС) изомеризации и агостический комплекс **Mn10в**:

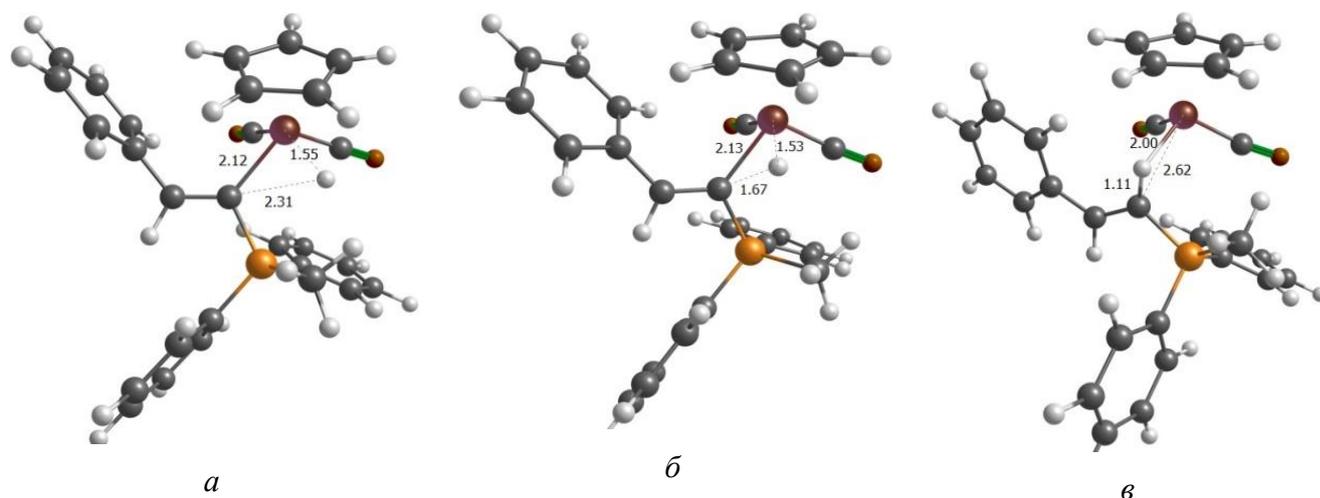


Рис. III.22 – Молекулярные структуры (а) **Mn9в**⁺, (б) ПС для превращения **Mn9в**⁺→**Mn10в**⁺ и (в) **Mn10в**⁺ по результатам расчетов в программе ORCA.

В ходе этой изомеризации происходит миграция ключевого водорода от Mn к C_α . Связь Mn– C_α удлиняется, как показано на рисунках, а связь C_α –H лишь на несколько сотых ангстрема длиннее обычной связи C–H, как это и должно быть для вовлеченных в агостическое взаимодействие таких связей. Образующийся агостический комплекс **Mn10в**⁺ отчасти напоминает

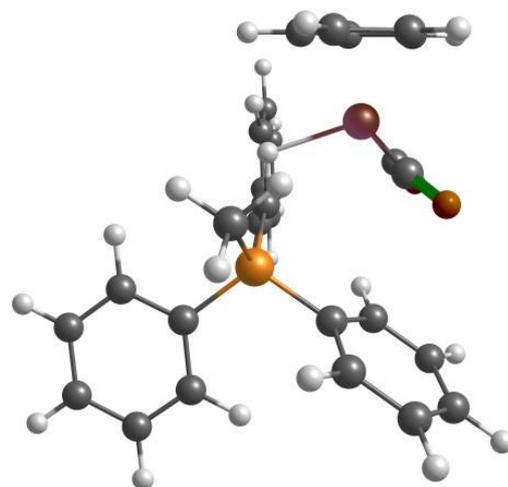


Рис. III.23 – Вид сбоку молекулы **Mn10в**⁺.

отдельный $[CrMn(CO)_2]^+$ -фрагмент и почти плоский олефин (рис. III.23). Для этой стадии (с) расчетное $\Delta G = -16.4$ ккал/моль, а $\Delta G^\ddagger = +3.1$ ккал/моль.

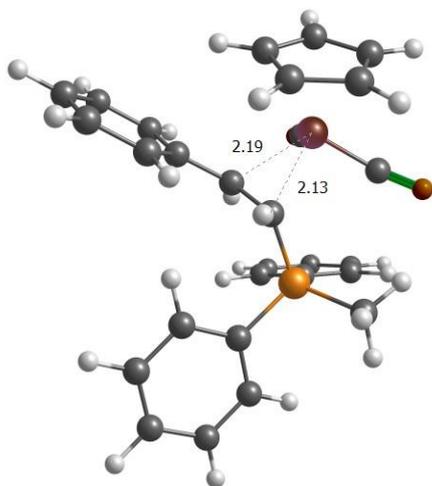


Рис. III.24 – Структура продукта **Mn8v⁺**.

На рис. III.24 видно, что олефиновые заместители отогнуты в противоположную от металла сторону, а расстояния между атомами C=C связи и атомом Mn соответствуют связывающим значениям. Для последней стадии $\Delta G = -16.7$ ккал/моль и активационный барьер $\Delta G^\ddagger = +0.4$ ккал/моль. Такой низкий барьер связан с тем фактом, что в переходном состоянии олефиновый фрагмент отдаляется еще дальше от металла и разрывается только слабое взаимодействие C_αH–Mn. После этого олефиновый фрагмент и фрагмент [CrMn(CO)₂]⁺ перекоординируются в конечный продукт, что, безусловно, выгодно по энергии.

Суммарное значение $\Delta G = -28.9$ ккал/моль для всего процесса указывает на термодинамическую выгодность образования олефинового комплекса в сравнении с исходным фосфониокарбеновым.

Т.о., получены фосфониокарбеновые комплексы Mn, найдено их превращение в соответствующие фосфониоалленовые и фосфониолефиновые изомеры и установлены закономерности протекания данных превращений в зависимости от природы фосфониевого и углеводородного заместителей при карбеновом атоме и от природы растворителя с использованием экспериментальных и теоретических методов. Для катионного карбенового комплекса [Cr(CO)₂Mn=C(P⁺Ph₂Me)CH₂Ph] (**Mn28v⁺**) проведен теоретический анализ перегруппировки в фосфониолефиновый изомер Cr(CO)₂Mn[(η²-HC(P⁺Ph₂Me)=C(H)Ph)] (**Mn8v⁺**).

Стадия (d). Наконец, на последней стадии атомы комплекса **Mn10v⁺** совершают еще одно движение, в результате чего олефиновый фрагмент координируется через двойную связь по атому Mn, давая продукт – π-фосфонио-олефиновый комплекс Cr(CO)₂Mn(η²-(E)-HC(P⁺Me₃)=C(H)Ph) (**Mn8v⁺**) (рис. III.24).

III.3.2. Реакции карбиновых комплексов Mn с вторичными фосфинами

В предыдущих разделах показано, что взаимодействие третичных фосфинов с карбиновыми катионами $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CR}]^+\text{X}^-$ приводит к фосфониокарбеновым комплексам, дальнейшие превращения которых обусловлены наличием подвижного протона на C_β -атоме карбенового лиганда. Было интересно изучить, что будет происходить с фосфониокарбеновыми комплексами $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{PR}'_2\text{H})\text{R}]^+\text{X}^-$ при наличии подвижного протона на атоме фосфора и установить возможность присоединения второй молекулы фосфина, поскольку карбеновый атом в образующихся после «первого присоединения» фосфониокарбеновых катионах сохраняет электрофильность. В качестве тестовых субстратов брали карбиновые комплексы $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CR}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn34a-BCl₄** R = Me, **Mn346-BCl₄** R = Ph), генерированные из карбеновых предшественников $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{R}$ (**Mn33a** R = Me, **Mn336** R = Ph) ([212]) действием BCl_3 в пентане [213–215]. В случае фенилкарбинового комплекса заменой BCl_4^- аниона в **Mn346-BCl₄** на BPh_4^- получали более устойчивый фенилкарбиновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CPh}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn346-BPh₄**) [80] и использовали его в дальнейших исследованиях. Данное исследование представлено в работе [216].

III.3.2.1. Реакции $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C-Me}]\text{BCl}_4^-$ с HPPH_2 и HPCy_2

Найдено, что **Mn34a-BCl₄** в растворе CH_2Cl_2 при -80°C присоединяет 1 экв. HPPH_2 , образуя фосфониокарбеновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn35a-Ph**); его сложно идентифицировать по ИК-спектрам без криостата (схема III.45). Образование комплексов типа **Mn35** ранее наблюдали в работе [200].

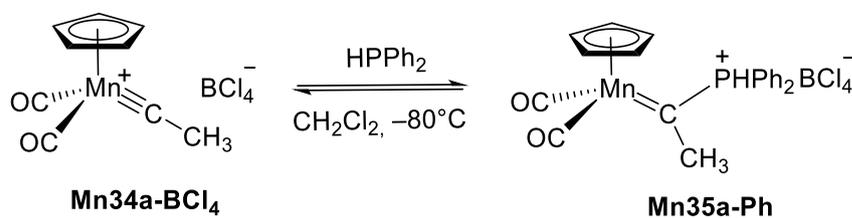


Схема III.45 – Образование фосфониокарбенового комплекса **Mn35a-Ph**.

Оказалось, что моноаддукт **Mn35a-Ph** может присоединять и вторую молекулу фосфина уже при -80°C , давая в итоге дифосфиновый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\leftarrow\text{PPh}_2\text{-CH}(\text{Me})\text{-PPh}_2$ (**Mn38a-PhPh**) (схема III.46).

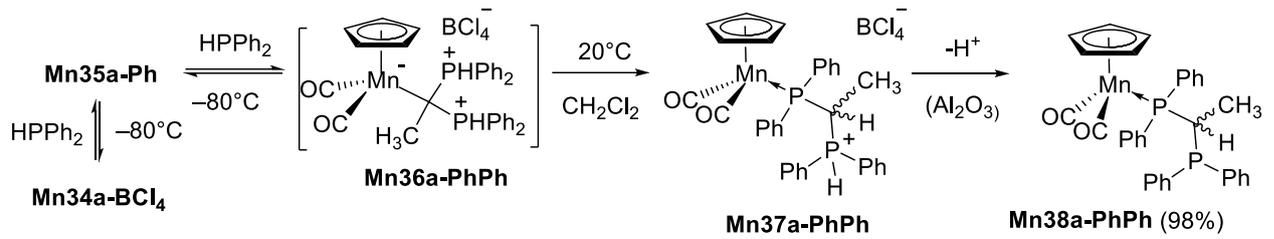


Схема III.46 – Образование дифосфинового комплекса **Mn38a-PhPh**.

Для превращения **Mn34a-BCl₄** → **Mn38a-PhPh** мы предполагаем маршрут, включающий промежуточное образование полуилидного интермедиата $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H})_2\text{CH}_3]\text{BCl}_4^-$ (**Mn36a-PhPh**) в результате нуклеофильного присоединения второй молекулы PPh_2H к электрофильному карбеновому атому в $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn35a-Ph**). Ранее аналогичный полуилидный интермедиат $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}-\text{C}(\text{Ph})(\text{P}^+\text{Me}_3)_2]\text{BCl}_4^-$ был получен в чистом виде в реакции фенилкарбинового комплекса рения $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}^+\equiv\text{C}-\text{Ph}]\text{BCl}_4^-$ с двумя молекулами PMe_3 [217]. Цвиттер-ионный интермедиат **Mn36a-PhPh** испытывает миграцию фосфониевого протона к центральному атому углерода, образуя протонированный дифосфиновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn37a-PhPh**). Далее этот комплекс депротонируется при фильтровании через слой Al_2O_3 , давая продукт $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2$ (**Mn38a-PhPh**). В итоге образование монодентатного дифосфинового лиганда в **Mn37a-PhPh** формально является результатом ступенчатого нуклеофильного присоединения двух молекул вторичного фосфина к карбиновому лиганду.

На основании результата реакции **Mn34a-BCl₄** с 2 экв. HPPH_2 можно было ожидать, что постадийное присоединение двух разных вторичных фосфинов (сначала PPh_2H , а затем PCy_2H) даст в конечном итоге дифосфиновый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PCy}_2$ (**Mn38a-PhCy**), но в эксперименте получена смесь двух дифосфиновых комплексов **Mn38a-PhPh** и **Mn38a-PhCy** с выходом 18% и 49% соответственно в соотношении ~1 : 2.5 (схема III.47).

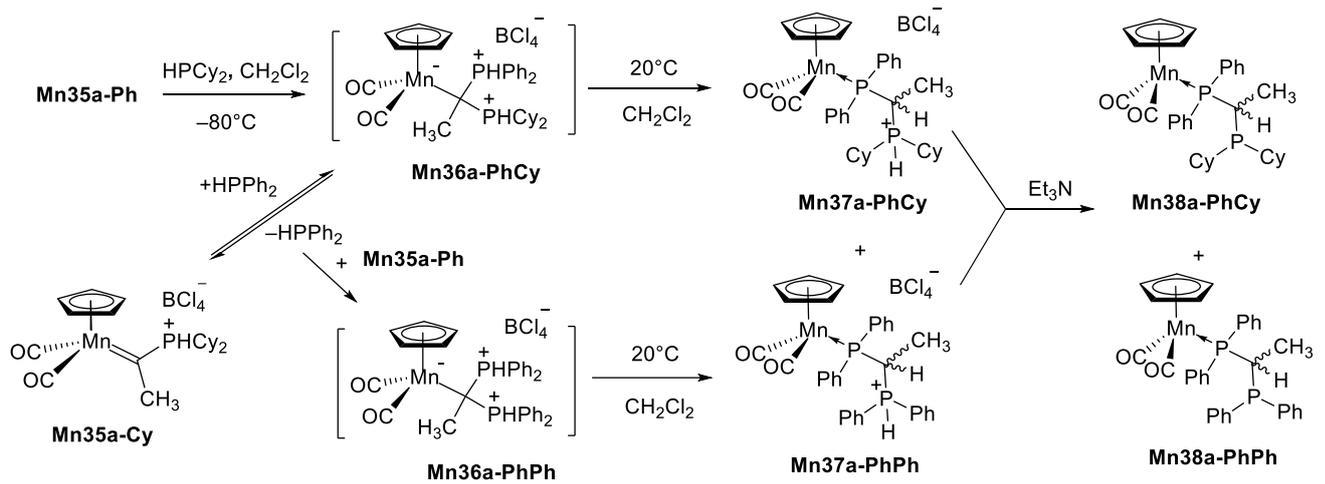


Схема III.47 – Последовательная реакция **Mn34a-BCl₄** с **HPPH₂** и **HPCy₂**.

Побочное образование $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn37a-PhPh**) в реакции **Mn35a-Ph** с PCy_2H может быть объяснено частичной диссоциацией полуилидного интермедиата **Mn36a-PhCy** (схема III.47) в этих условиях и вовлечением освободившегося **HPPH₂** во взаимодействие с фосфониокарбеновым комплексом **Mn35a-Ph**. Нами найдено, что обращение порядка добавления фосфинов, т.е. вначале PCy_2H , а затем PPh_2H , позволяет оптимизировать процесс гетеросочетания и выделить комплекс **Mn38a-PhCy** с выходом 93% (соотношение **Mn38a-PhPh/Mn38a-PhCy** в сыром продукте составило $\sim 1 : 50$) (схема III.48).

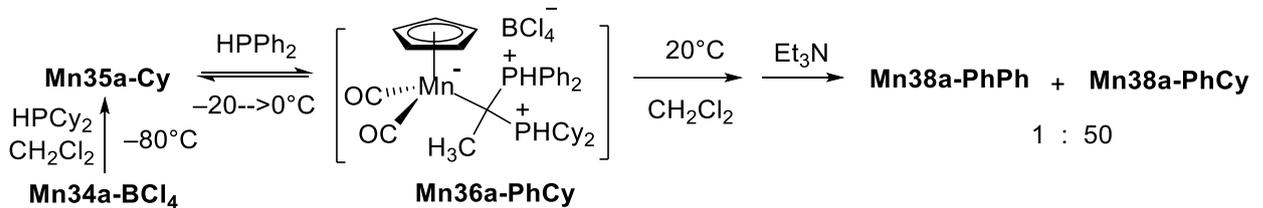


Схема III.48 – Последовательная реакция **Mn34a-BCl₄** с **HPCy₂** и **HPPH₂**.

В отличие от $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{HPh}_2)\text{Me}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn35a-Ph**), для которого наблюдается присоединение и второго дифенилфосфина при -80°C , реакция менее электрофильного и более объемного $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{HCy}_2)\text{Me}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn35a-Cy**) с PPh_2H протекает только при температуре от -20° до 0°C ; в этих условиях перегруппировка **Mn36a-PhCy** \rightarrow **Mn37a-PhCy** протекает быстро.

Независимо от порядка добавления фосфинов дифосфиновый лиганд в $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PCy}_2$ (**Mn38a-PhCy**) координируется по Mn через PPh_2 фрагмент, что согласуется с миграцией протона в комплексе **Mn36a-PhCy** от более кислого PPh_2 -фрагмента. Строение **Mn38a-PhCy** со свободным PCy_2

концом установлено методом РСА (рис. III.25).

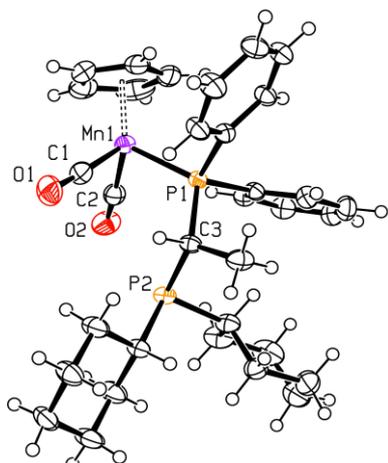


Рис. III.25 – Строение молекулы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PCy}_2$ (**Mn38a-PhCy**).

Основные длины связей (Å) и углы (°): Mn1–P1 2.2371(12), Mn1–C1 1.775(3), Mn1–C2 1.770(2), Mn1–C11 2.135(3), P1–C3 1.865(2), P2–C3 1.871(2), O1–C1 1.158(3), O2–C2 1.160(3), C3–C4 1.532(3), P1–Mn1–C1 91.49(9), P1–Mn1–C2 96.42(9), C1–Mn1–C2 92.44(12), Mn1–P1–C3 118.45(8), Mn1–P1–C21 117.77(8), Mn1–P1–C31 108.50(8), Mn1–C1–O1 176.8(2), Mn1–C2–O2 174.4(2), P1–C3–P2 110.19(12), P1–C3–C4 115.68(16), P2–C3–C4 116.71(16).

В реакции карбенового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{Cy}_2\text{H})\text{CH}_3]\text{BCl}_4^-$ (**Mn35a-Cy**) (ν_{CO} 2016, 1956 cm^{-1}) со второй молекулой PCy_2H образования дифосфинового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPCy}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PCy}_2$ (**Mn38-CyCy**) не наблюдалось. Судя по ИК-данным, после добавления 2 экв. HPCy_2 к **Mn35a-Cy** в качестве основного продукта получается фосфониолефиновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-Cy}_2(\text{H})\text{P}^+\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2\}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn39-Cy**) (ν_{CO} 1989, 1926 cm^{-1}) в результате карбен-олефиновой перегруппировки (схема III.49); минорными продуктами оказывались фосфиновые комплексы неустановленного строения. Этот комплекс **Mn39-Cy** не депротонируется Et_3N , но депротонируется DBU, вероятно, до фосфиноолефинового продукта $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-Cy}_2(\text{H})\text{PC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$ (**Mn40-Cy**) с полосами ν_{CO} 1961, 1900 cm^{-1} .

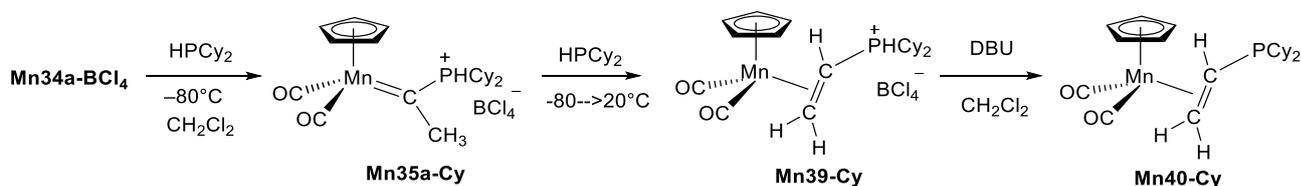


Схема III.49 – Взаимодействие $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CMe}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn34a-BCl4**) с PCy_2H .

Проведенные реакции **Mn34a-BCl4** с 2 экв. DPPH_2 (изотопная чистота >99%), а также последовательные реакции с 1 экв. DPPH_2 и 1 экв. HPPH_2 и наоборот подтвердили предположение о том, что фосфониевые протоны в диаддукте $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H})_2\text{CH}_3]\text{BCl}_4^-$ (**Mn36a-PhPh**) являются источником CH -водорода в κ^1 -дифосфиновом продукте **Mn38a-PhPh**. В идеальном случае в продукте реакции с 2 экв. DPPH_2 , $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{C}(\text{D})(\text{CH}_3)\text{PPH}_2$ (d^1 -**Mn38a-PhPh**)

не должно наблюдаться резонанса СН протона при углеродном атоме, связанном с двумя атомами фосфора, а в спектре ЯМР ^{31}P не должно наблюдаться спин-спинового взаимодействия между ядрами протона и фосфора $^2J_{\text{HP}}$. ЯМР анализ $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{C}(\text{H/D})(\text{CH}_3)\text{PPH}_2$ (H/D **Mn38a-PhPh**) показал, что в реакции с 2 экв. DPPH_2 содержание дейтерия в продукте составило 60%, а в реакции с 1 экв. DPPH_2 и 1 экв. HPPH_2 – 25% (вместо предполагаемых ~100 и 50%). Феноменология H/D обмена пока не ясна. Такой обмен можно предположить между DPPH_2 и CH_2Cl_2 , а также между DPPH_2 и кислыми CH_3 -протонами в **Mn35a-Ph**.

Исход вышеописанных карбин-фосфиновых сочетаний определяется рядом факторов, в частности, электрофильностью и стерическими свойствами моноаддуктов $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{R}_2\text{H})\text{CH}_3]\text{BCl}_4^-$ (**Mn35a-Ph** или **Mn35a-Cy**). Ключевой стадией является превращение интермедиата $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{R}_2\text{H})_2\text{CH}_3]\text{BCl}_4^-$ (**Mn36a-RR**) в фосфиновый комплекс **Mn37a-RR**, т.е. перенос фосфониевого протона к метиленовому углероду и координация теряющего протон атома фосфора по Mn. Это превращение может протекать как перенос P–H протона к металлу и последующее C,H-восстановительное элиминирование (схема III.50, путь (a+d)) или за счет прямого 1,2-сдвига протона от фосфониевого фрагмента к атому углерода C_α (схема III.50, путь (e)).

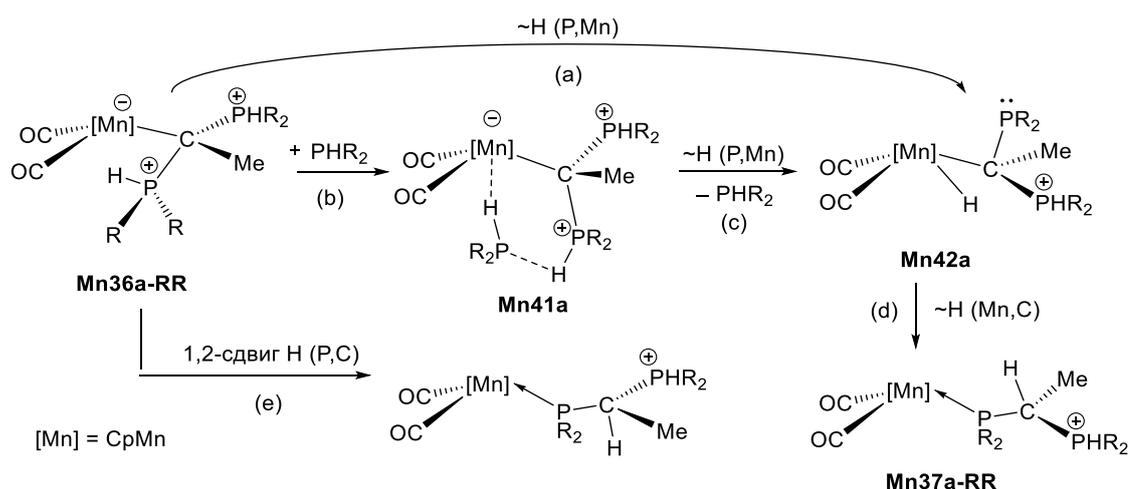


Схема III.50 – Варианты переноса протона в цвиттер-ионных интермедиатах **Mn36**.

Реакции такого типа известны на считанных примерах: см. упомянутые в литературном обзоре превращения $(\text{CO})_5\text{Cr}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{Me}_2\text{H})(\text{Ph})\text{OMe} \rightarrow (\text{CO})_5\text{Cr} \leftarrow \text{PMe}_2 - \text{CH}(\text{Ph})\text{OMe}$ (схема II.3), $(\text{CO})_5\text{W}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H})(\text{SMe})_2 \rightarrow$

$(\text{CO})_5\text{W}\leftarrow\text{PPh}_2\text{CH}(\text{SMe})_2$ (схема II.12), $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H})(\text{H})\text{SMe}]\text{PF}_6 \rightarrow [\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^+\leftarrow\text{PPh}_2\text{CH}_2(\text{SMe})]\text{PF}_6^-$ (схема II.22). Их феноменология не была установлена. Во всех известных примерах формально переход фосфониевого протона на металл (схема III.50, **Mn36a-RR** \rightarrow **Mn42a**) проходит в рамках стерически напряженного четырехчленного состояния и поэтому есть основания полагать, что процесс идет при содействии второй молекулы HPR_2 , как показано на схеме III.50, путь (b+c+d). В этом случае ПС **Mn41a** является шестичленным, что стерически выгодно. Известно, что стадия восстановительного элиминирования в комплексах типа **Mn42a** идет легко [81, 129, 151, 166]. Выявление истинного маршрута реакции требует дополнительных исследований.

III.3.2.2. Реакции $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C-Ph}]\text{BPh}_4^-$ с HPR_2 и HPCy_2

Итогом реакции фенилкарбинового комплекса $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CPh}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn346-BPh₄**) с двумя молекулами HPR_2 оказался дифосфиновый комплекс $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PPH}_2$ (**Mn386-PhPh**) в смеси со свободным дифосфином $\text{PPH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PPH}_2$ судя по данным ЯМР ^{31}P (схема III.51). При этом первоначально образующийся фосфониокарбеновый комплекс $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H})\text{Ph}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn356-Ph**) реагирует со второй молекулой дифенилфосфина только при 0°C . Строение комплекса **Mn386-PhPh** установлена методом РСА (рис. III.26).

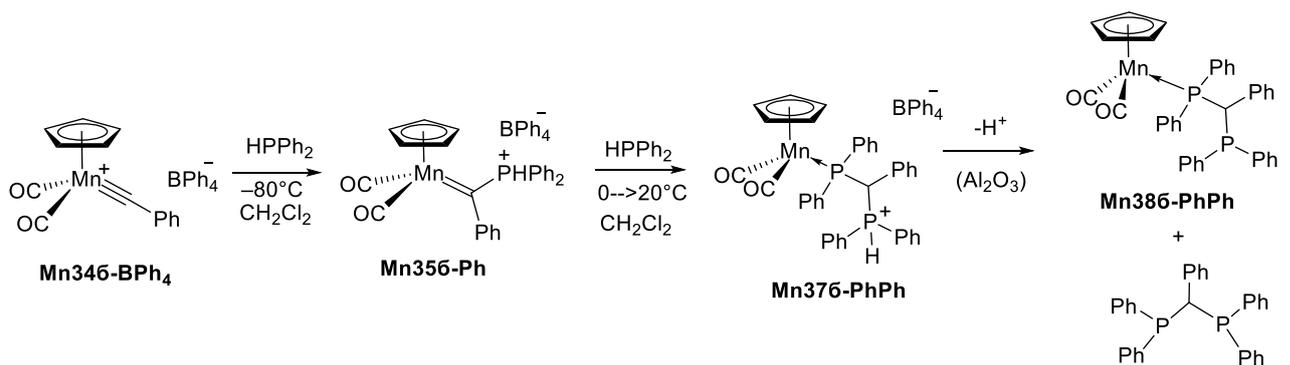
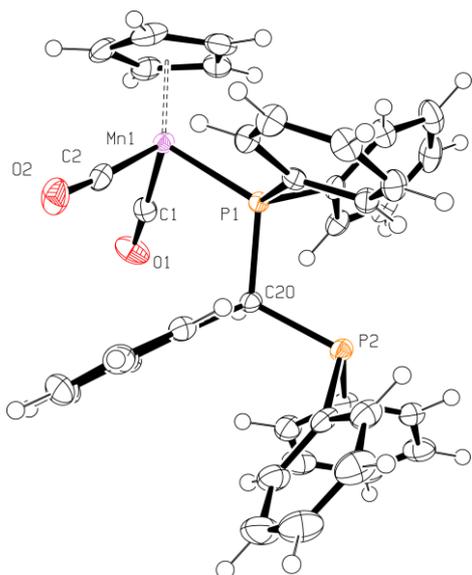


Схема III.51 – Взаимодействие $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CPh}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn346-BPh₄**) с PPH_2H .

Как и в случае **Mn34a-BCl₄** фенилкарбиновый комплекс $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CPh}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn346-BCl₄**) реагирует с HPCy_2 , образуя фосфониокарбеновый $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{Cy}_2\text{H})\text{Ph}]\text{BCl}_4^-$ комплекс (**Mn356-Cy**) (ν_{CO} 2017, 1956 cm^{-1}), который при комнатной температуре реагирует с HPPH_2 на

протяжении ночи с образованием смеси, в которой основным является комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PCy}_2$ (**Mn386-PhCy**) с химическими сдвигами ^{31}P при 100.1 м.д. и 3.7 м.д. ($^2J_{\text{PP}} = 29.2$ Гц), а минорным продуктом является монокарбонильный комплекс с полосой при 1717 см^{-1} , которая, вероятно, принадлежит кетеновому комплексу $\text{Cr}(\text{CO})\text{Mn}\{\eta^3\text{-P,C,C-Cy}_2\text{PC}(\text{Ph})=\text{C}=\text{O}\}$ (**Mn436-Cy**).



Основные длины связей (Å) и углы (°): Mn1–C1 1.762, Mn1–C2 1.770, Mn1–P1 2.223, Mn1–X_{Cr}(центроид) 1.771, Mn1–C3 2.133, C1–O1 1.159, C2–O2 1.154, P1–C20 1.867, C20–P2 1.904, C1–Mn1–C2 92.48, O1–C1–Mn1 177.69, O2–Mn1–C2 175.36, C1–Mn1–P1 91.78, C2–Mn1–P1 94.55, Mn1–P1–C8 117.06, Mn1–P1–C14 110.76, C14–P1–C8 103.99, P1–C20–P2 113.16.

Рис. III.26 – Строение молекулы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ (**Mn386-PhPh**).

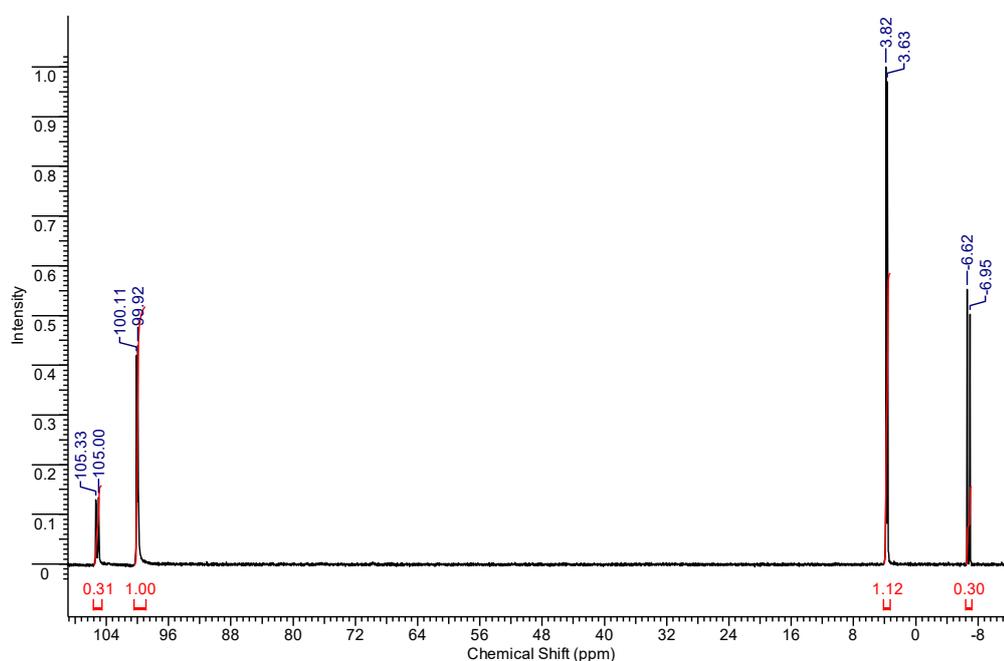


Рис. III.27 – Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ смеси **Mn386-PhPh** и **Mn386-PhCy**.

Причиной образования сложной смеси в этой реакции может являться тот, факт что взаимодействие с 2 экв. фосфина происходит медленнее и при более высокой температуре, при которой происходит разложение VCl_4 аниона. Поэтому

проводили реакцию фенилкарбинового комплекса **Mn346-BPh4** с 1 экв. HPRh_2 и 1 экв. HPCy_2 и получили судя по данным ЯМР ^1H и ^{31}P (рис. III.27) смесь двух дифосфиновых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ (**Mn386-PhPh**) и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{Cy}_2$ (**Mn386-PhCy**) в соотношении $\sim 1:3$.

Независимо от нас в более поздней работе [218] Валяев и Люган показали, что реакции фенилкарбинового катиона $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CPh}]\text{BPh}_4^-$ со вторичными фосфинами протекают по сложной схеме III.52, включающей вслед за начальным нуклеофильным присоединением вторичного фосфина (стадия *a*) стадию карбонил/карбенового сочетания (стадия *b*) с образованием фосфинокетеновых интермедиатов **Mn43**, а не нуклеофильное присоединение второго фосфина к **Mn356-Cy**. Комплекс **Mn436-Cy** под действием $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ в растворе CH_2Cl_2 превращается в электрофильный бензилиденфосфониевый комплекс **Mn44-Cy**, который по сравнению с фосфокарбеновым $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{Cy}_2\text{H})\text{Me}$ (**Mn356-Cy**) более предрасположен к присоединению второй молекулы фосфина по атому углерода с образованием $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\leftarrow\text{PCy}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PCy}_2$ (**Mn386-CyCy**).

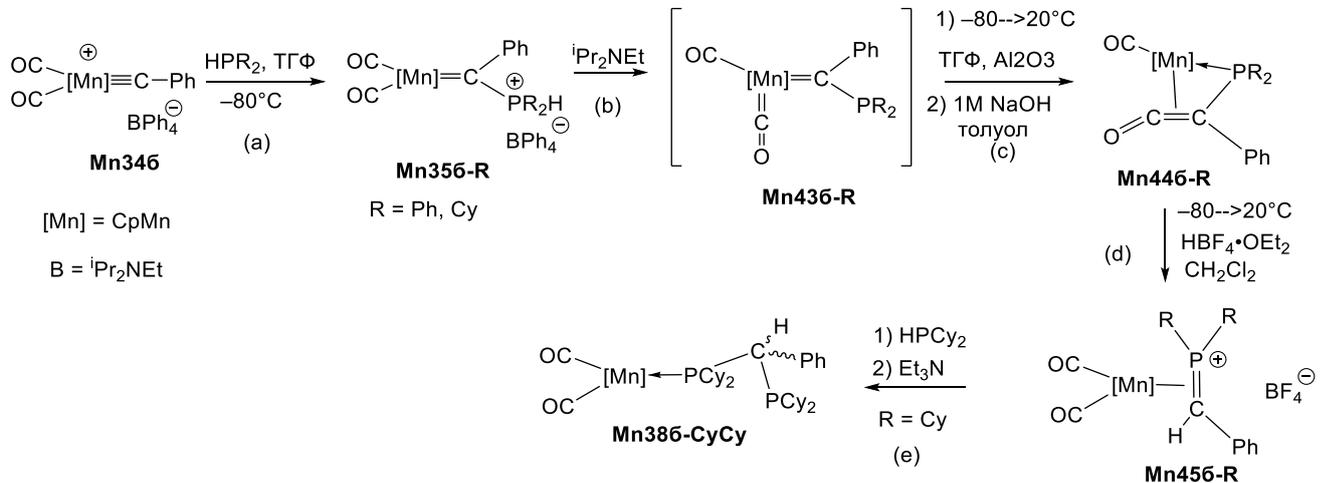


Схема III.52 – Другой возможной путь образования дифосфиновых комплексов типа **Mn38**.

В рамках работы реакции фенилкарбинового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CPh}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn346-BPh4**) с другими вторичными фосфинами не изучались. Истинный маршрут реакции пока не ясен. Есть две альтернативные возможности образования **Mn386-PhPh**: либо оба фосфина присоединяются к карбиновому центру последовательно (схемы III.46–48), либо присоединению второго фосфина предшествует образование фосфинокетеновых интермедиатов

(схема III.52). Для выявления истинного пути реакции требуется дополнительное исследование.

Таким образом, разработан новый синтетический подход к монокоординированным κ^1 -дифосфиновым комплексам марганца. Известны примеры использования $dprpm$ -комплексов в катализе важных реакций алкенов (гидрогенизация, изомеризация, полимеризация, гидроформилирование, метатезис) [219–221]. Поэтому синтез симметричных или несимметричных $dprpm$ -дифосфинов $R_2PCH(R')PR''_2$ является актуальным и κ^1 -дифосфиновые комплексы **Mn38a-PhPh** и **Mn38a-PhCy** удобны как исходные соединения для получения $PPh_2CH(Me)PPh_2$ и $PPh_2CH(Me)PCy_2$, соответственно, за счет декоординации этих дифосфинов. Изучение такой декоординации описывается в следующем разделе.

III.3.2.3. Деметаллирование κ^1 -дифосфиновых комплексов

В поисках эффективного способа декоординации фосфинового лиганда мы опробовали несколько подходов, начав с изучения окисления модельного комплекса $Cr(CO)_2MnPPh_3$ (**Mn46**) при кипячении на воздухе, под действием перманганата калия и при облучении. Из опробованных способов рабочим оказался только метод с облучением. Возможность декоординации PPh_3 в **Mn46** была установлена при его облучении солнечным светом в CH_2Cl_2 на воздухе. В последующем для облучения использовали ксеноновую лампу, однако наилучшие результаты были получены при использовании в качестве источника внешнего излучения ртутной дуговой лампы. При этом облучаемый раствор помещали в колбу Шленка с рубашкой из пирексовского или молибденового стекла. Мы подробно исследовали облучение модельного комплекса **Mn46** в бензоле, толуоле, ТГФ и CH_2Cl_2 .

Комплекс **Mn46** устойчив при непродолжительном облучении в бензоле или толуоле. Через 100 мин облучения его разбавленного раствора в бензоле на воздухе и охлаждении проточной водой в ИК-спектре наблюдается исчезновение карбонильных полос **Mn46** (ν_{CO} 1936, 1872 cm^{-1}) с образованием бледно-коричневой суспензии. В полученном белом порошке по данным ЯМР ^{31}P содержится фосфиноксид Ph_3PO (96,6%) и Ph_3P (3,4%) (схема III.53).



Схема III.53 – Облучение раствора $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPh}_3)$ (**Mn46**) в бензоле на воздухе.

При длительном облучении **Mn46** в бензоле под аргоном наблюдается медленное (6,5 ч) исчезновение ν_{CO} полос исходного фосфинового комплекса (1936, 1872 cm^{-1}). Через 8 ч облучения получен желтый раствор с небольшим количеством коричневого осадка на стенках колбы (вероятно, продукт окисления MnO_2). Получающийся после фильтрования и упаривания оранжевый маслянистый осадок имеет специфический запах дифенилфосфина и содержит по данным ЯМР ^{31}P дифенилфосфин HPPH_2 и PPh_3 (схема III.54).

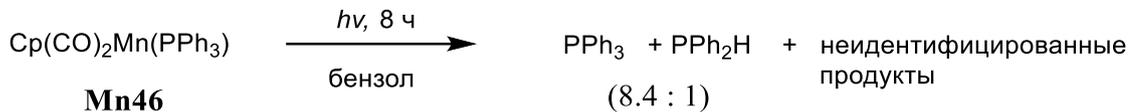


Схема III.54 – Облучение раствора **Mn46** в бензоле в атмосфере аргона.

Сразу после начала облучения комплекса **Mn46** в ТГФ на воздухе реакционная смесь приобретает малиновую окраску, обусловленную комплексом $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{ТГФ})$. ИК-мониторинг показывает первоначальное превращение исходного **Mn46** (ν_{CO} 1936, 1872 cm^{-1}) в $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{ТГФ})$ (ν_{CO} 1928, 1852 cm^{-1}) и последующее его разложение (тетрагидрофурановый комплекс исчезает через 60 мин после начала облучения) (см. рис. III.28). Продукт содержал смесь Ph_3PO (72,2%) и Ph_3P (27,8%) в соотношении $\sim 2.6 : 1$ (рис. III.29, схема III.55).

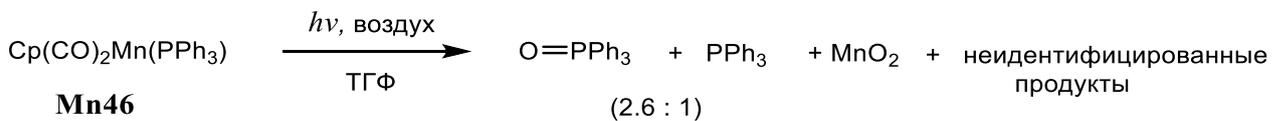


Схема III.55 – Облучение раствора **Mn46** в ТГФ на воздухе.

Облучение **Mn46** в ТГФ под аргоном в течение ~ 30 мин дает равновесную смесь комплекса **Mn46**, PPh_3 и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{ТГФ})$. Облучение в течение еще 1 ч не приводило к существенным изменениям. Это равновесие легко сдвигается в сторону диссоциации фосфина добавлением $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в качестве акцептора Р-донора, что ведет к образованию $\text{PPh}_3 \cdot \text{BH}_3$ и сульфидного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SMe}_2)$. Эти превращения являются первым примером селективной фотодиссоциации PPh_3 лиганда при фотолизе комплексов типа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PR}_3)$.

Было известно [222], что фотолиз видимым светом раствора структурно близкого комплекса $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ в гексане приводит к селективному замещению CO лиганда. Исследования фотолиза этого комплекса методом время-разрешенной ИК-спектроскопии [223, 224] показали, что в гептане или сверхкритическом CO_2 происходит диссоциация как CO, так и PPh_3 лигандов.

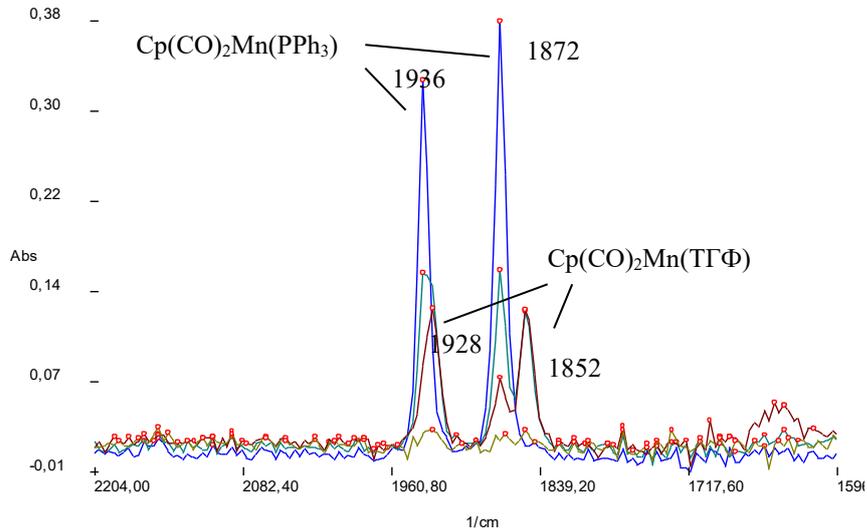


Рис. III.28 – ИК-спектры раствора **Mn46** в ТГФ до и после облучения в течение 11, 30 и 60 мин (желто-зеленый спектр) на воздухе.

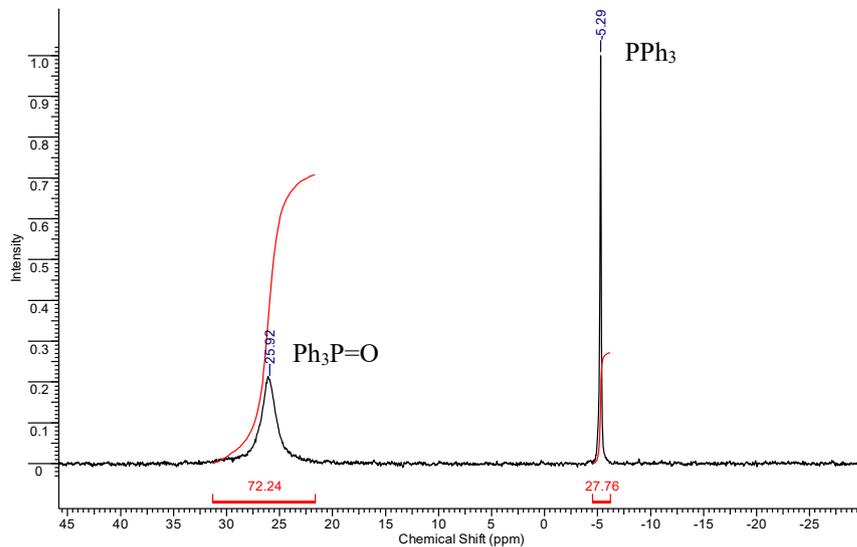


Рис. III.29 – Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ продукта после облучения раствора **Mn46** в ТГФ на воздухе.

К нашему удивлению, облучение **Mn46** в CH_2Cl_2 на воздухе в течение 20 мин вызывало его быстрое разложение с выделением PPh_3 и выпадением металл-содержащего осадка (схема III.56, (а)). При этом полосы **Mn46** (ν_{CO} 1932, 1864 cm^{-1}) исчезали уже через 10 мин облучения (см. рис. III.30). После упаривания, экстракции бензолом, концентрирования и кристаллизации

выделены кристаллы PPh_3 , достаточно чистые по данным ЯМР ^{31}P .

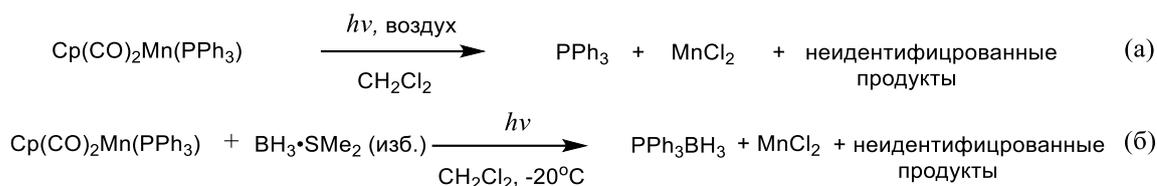


Схема III.56 – Облучение **Mn46** в CH_2Cl_2 на воздухе и в аргоне в присутствии $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$.

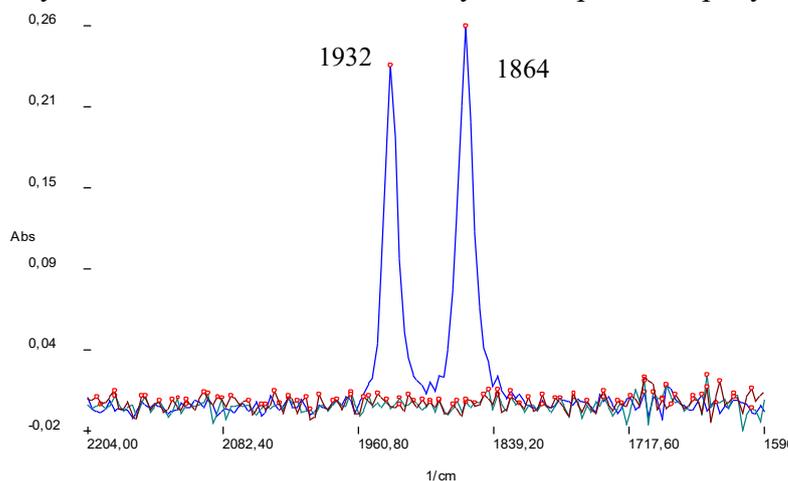


Рис. III.30 – ИК-спектры раствора **Mn46** в CH_2Cl_2 до (синий цвет) и после облучения в течение 10 и 20 мин (коричневый и зеленый спектры) на воздухе.

Мы также изучили декоординация фосфинового лиганда в присутствии $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (схема III.56, (б)). При облучении бензольного раствора в атмосфере аргона с охлаждением проточной водой получена смесь Ph_3P (75,8%) и $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ (24,2%), тогда как облучение смеси в аргоне при температуре от -30 до -20°C даёт чистый $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$. Опыты по облучению в присутствии $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ проводились для изучения возможности получения таким способом фосфин-борановых комплексов.

Ключевая роль CH_2Cl_2 показана в опыте по облучению **Mn46** в чистом толуоле и с добавкой CH_2Cl_2 . Облучение в толуоле на протяжении 4 ч приводило лишь к незначительному исчезновению исходного комплекса, тогда как добавка 1% CH_2Cl_2 к смеси и последующее облучение 45 мин приводило к полному исчезновению **Mn46**. При этом PPh_3 был выделен с выходом 85%.

Для фотохимической диссоциации фосфина в **Mn46** в CH_2Cl_2 есть несколько путей. Например, возможна первоначальная диссоциация CO лиганда и последующее быстрое разложение образующегося комплекса с

растворителем $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (**Mn47**) (схема III.57, путь *a*). На фотолабильность CO лиганда в данном растворителе указывает то, что в первые минуты фотолиза **Mn46** наблюдалось образование некоторого количества $\text{Cr}(\text{CO})\text{Mn}(\text{PPh}_3)_2$ (**Mn48**) (ср. ν_{CO} 1820 см^{-1} с 1827 см^{-1} из [225]), вероятно, за счет замещения более лабильного CH_2Cl_2 лиганда в **Mn46** на PPh_3 .

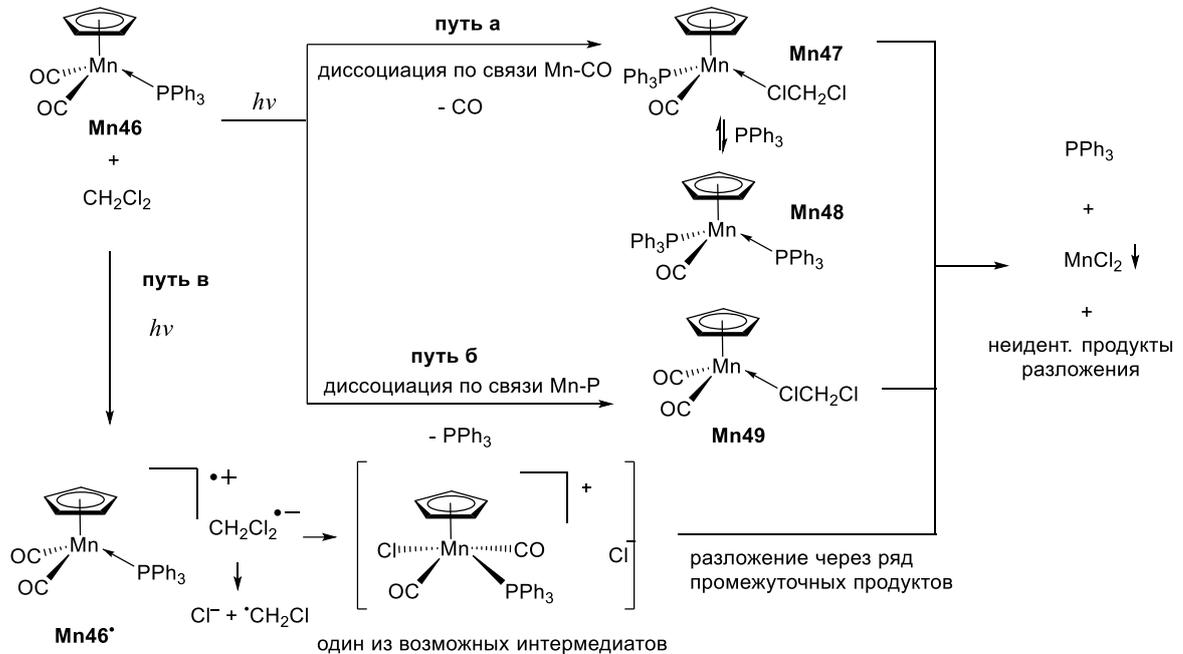


Схема III.57 – Возможные пути фотодиссоциации PPh_3 в **Mn46** в растворе дихлорметана.

Другой путь (схема III.57, путь *б*) включает конкурентную диссоциацию PPh_3 (как в случае облучения **Mn46** в бензоле, толуоле и ТГФ) с образованием аддукта $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (**Mn49**) (описан в [226, 227]) и последующее его разложение. Фотоокисление металлокомплексов, содержащих Cr, CO или PR_3 лиганды, в хлорсодержащих растворителях (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) ранее изучалось [228-232]; на основании результатов этих исследований наиболее вероятен путь, в котором декоординация фосфина происходит за счет фотохимического переноса электрона от комплекса **Mn46** к CH_2Cl_2 с последующим разложением аддукта катион-радикала **Mn46**⁺ через ряд хлорсодержащих интермедиатов (схема III.57, путь *в*). Т.о., эффективным способом декоординации фосфина в **Mn46** является фотолиз его раствора в CH_2Cl_2 . Прямое распространение этой методики на дифосфиновый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2$ (**Mn38a-PhPh**) не дало ожидаемого результата;

после длительного облучения получен хелатный комплекс $\text{Cr}(\text{CO})\text{Mn}(\kappa^2\text{-PPh}_2\text{CHMePPh}_2)$ (**Mn50**) с низким выходом. Его образованием объясняются различия в поведении **Mn46** и **Mn38a-PhPh**, поскольку хелатная структура препятствует фотоиндуцированной диссоциации. Поэтому мы использовали реагенты, блокирующие координацию свободного PPh_2 -фрагмента с Mn, и нашли, что обработка **Mn38-PhPh** бораном $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ или кислотой $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ и последующее облучение позволяет достигнуть быстрой декоординации $\text{PPh}_2\text{CHMePPh}_2$, а несимметричный дифосфин $\text{PPh}_2\text{CHMePCy}_2$ количественно высвобождается облучением протонированного комплекса **Mn37-PhCy-BF₄** (схема III.58).

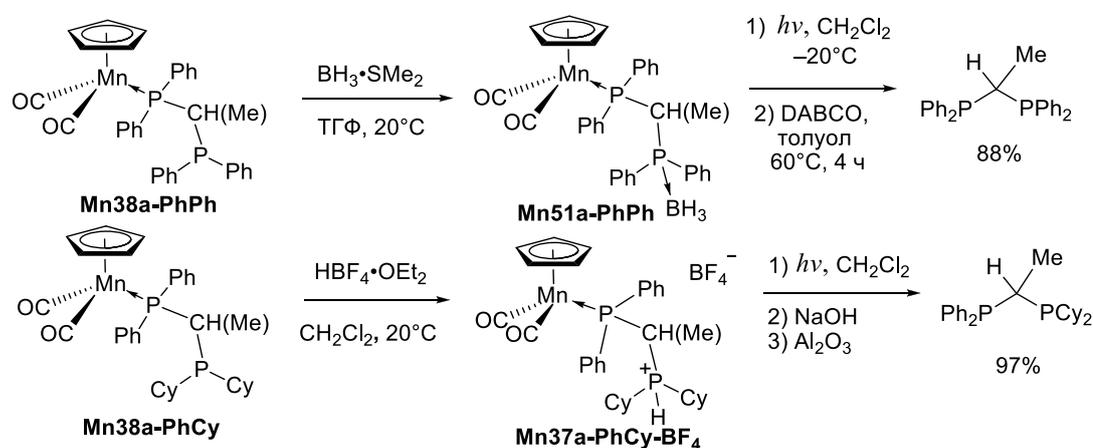


Схема III.58 – Деметаллирование комплексов **Mn38a-PhPh** и **Mn38a-PhCy**.

Результаты по исследованию декоординации PPh_3 в комплексе $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_3$ (**Mn46**) и дифосфинов из дифосфиновых комплексов **Mn38-RR** ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) сведены в таблицу III.3.

Таблица III.3. Деметаллирование комплексов **Mn46**, **Mn38a-PhPh** и **Mn38a-PhCy**^a

Комплекс	Р-ль	Добавка	Время	Продукт	Выход, %
Mn46	толуол	-	4 ч	PPh_3	следы
Mn46	ТГФ	-	30 мин	PPh_3 и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{ТГФ})$	60 ^b
Mn46	ТГФ	$\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (1.25 экв.)	1 ч	$\text{PPh}_3\cdot\text{BH}_3$ и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnSMe}_2$	95 ^b 76 ^b
Mn46	CH_2Cl_2	-	20 мин	PPh_3	92 ^b
Mn46	CH_2Cl_2	$\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (3 экв.)	20 мин	$\text{PPh}_3\cdot\text{BH}_3$	
Mn46	Толуол	CH_2Cl_2 (1 об.%)	45 мин	PPh_3	85 ^b
Mn38-PhPh	CH_2Cl_2	-	4 ч	$\text{PPh}_2\text{-CH(Me)-PPh}_2$	19 ^b

Комплекс	Р-ль	Добавка	Время	Продукт	Выход, %
Mn38-PhPh	CH ₂ Cl ₂	ВН ₃ •SMe ₂ (2.5 экв.)	40 мин	PPh ₂ -CH(Me)-PPh ₂ ³	88 ⁶
Mn38-PhPh	CH ₂ Cl ₂	НВF ₄ •OEt ₂ (2.0 экв)	15 мин	PPh ₂ -CH(Me)-PPh ₂ ⁴	90 ⁶
Mn37-PhCy-BF₄	CH ₂ Cl ₂	-	10 мин	PPh ₂ -CH(Me)-PCy ₂ ⁴	97 ⁶

^a Фотолиз 8–12 мМ раствора фосфинового комплекса Mn(I) в 125 мл или 50 мл соответствующего растворителя с использованием ртутной лампы среднего давления мощностью 125 Вт (ДРЛ-125) или 250 Вт (ДРЛ-250); облучение проводилось в реакторе с рубашкой из пирексовского или молибденового стекла при температуре проточной воды (15–20°C) в течение указанного периода времени.

^б Конверсия по данным ИК-спектроскопии, рассчитанная по значению интенсивности полос в области $\nu(\text{CO})$.

⁶ Выход при выделении.

³ После деборирования с помощью DABCO (1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан).

⁴ После депротонирования водным 2 М раствором NaOH.

Суммарный процесс получения дифосфинов из карбиновых комплексов марганца и вторичных фосфинов представляет собой новый путь (схема III.57) к монозамещенным по центральному углероду дифосфинометанам из доступных строительных блоков (о получении карбиновых комплексов, их карбеновых предшественников из ЦТМ см. [233] и [200]). Традиционные методы синтеза фосфиновых лигандов включают использование литий-органических соединений и хлорсодержащих прекурсоров (Ph₂PCH(Me)PPh₂ получен в [234] с выходом 80% из Ph₂PLi и 1,1-дихлорэтана, а Ph₂PCH₂PCy₂ получен в [235] с выходом 75% из Ph₂PCH₂Li и Cy₂PCl). В отличие от традиционных методов предложенный здесь подход к получению дифосфинов отличается своей модулярностью.

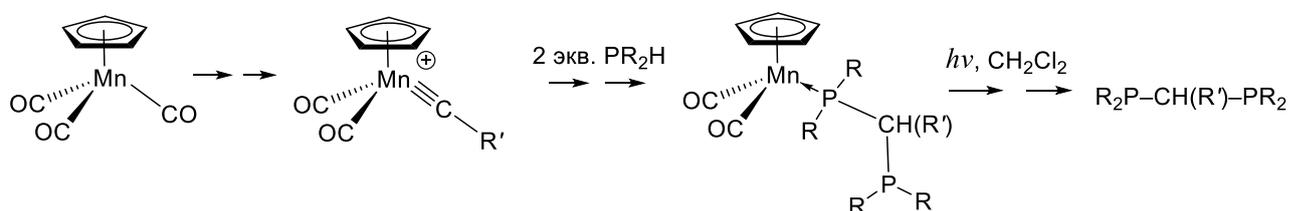


Схема III.59 – Общая схема получения дифосфинов ряда dppm.

III.3.2.4. Синтез биядерных κ^1, κ^1 -дифосфиновых комплексов

Наличие в κ^1 -дифосфиновых комплексах свободного атома фосфора делает возможным синтез соответствующих гомо- и гетеробиядерных комплексов. Для демонстрации такой возможности изучены реакции

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2)$ (**Mn38a-PhPh**) с $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{ТГФ})$ и $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$, для которых предполагалось образование гомо- и гетеробиядерных комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (**Mn52**) и $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2)\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}$ (**MnRh-1**) соответственно. Результат первой реакции совпал с прогнозируемым, тогда как реакция с $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ прошла не по пути размыкания хлоридных мостиков, а по пути замещения циклооктадиенового лиганда с образованием тетраядерного комплекса $[\text{CpMn}(\mu\text{-PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2)(\mu\text{-CO})_2\text{RhCl}]_2$ (**MnRh-2**), в котором в координационную сферу родия входят и мостиковые СО группы (схема III.60).

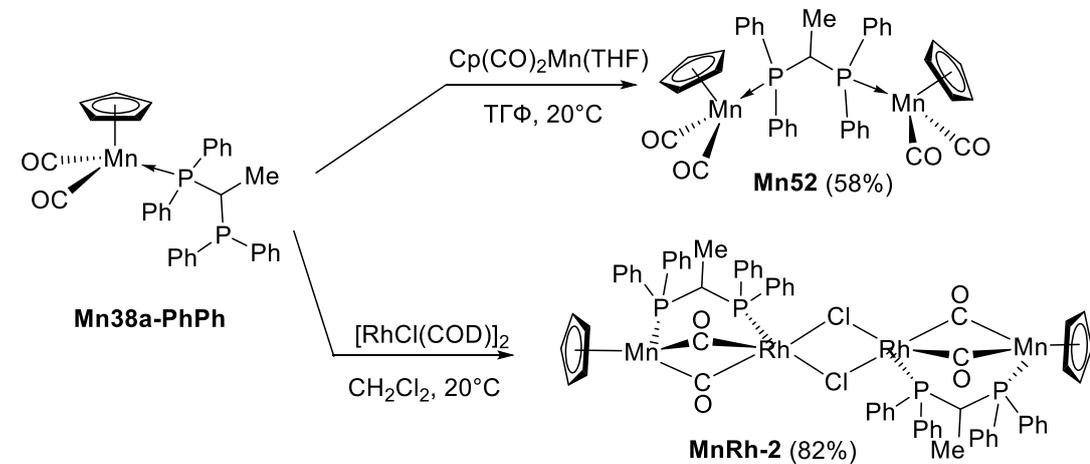


Схема III.60 – Образование гомобиядерного **Mn52** и гетеробиядерного комплекса **MnRh-2**.

Строение **Mn52** установлено с помощью элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопии. В области карбонильных полос ИК-спектр биядерного комплекса **Mn52** идентичен спектру **Mn38a-PhPh** и содержит пару полос 1928, 1860 cm^{-1} . В спектре ЯМР ^{31}P наблюдается только один сигнал при 109,89 м.д, что вполне характерно для симметричного дифосфинового комплекса. В спектре ЯМР ^1H наблюдаются мультиплетный сигнал метильных протонов при 1.83 м.д., синглет Cp протонов при 3.90 м.д., мультиплетный сигнал CH протона при 4.01 м.д, а также сигналы Ph протонов в области от 6,9 до 7.7 м.д.

Для комплекса **MnRh-2** получены ИК-, ЯМР ^1H и ^{31}P спектры. В его ИК-спектре наблюдаются полосы мостиковых карбонильных лигандов при 1787, 1755 cm^{-1} . В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **MnRh-2** (рис. III.31) присутствует три набора сигналов в виде трех дублетов для атома фосфора, координированного с

атомом Mn (102.5, 101.1 и 100.8 м.д., $^2J_{PP} = 82.2$ Гц), и трех кватретов для атома фосфора, координированного с Rh (63.5, 62,9 и 61.8 м.д.).

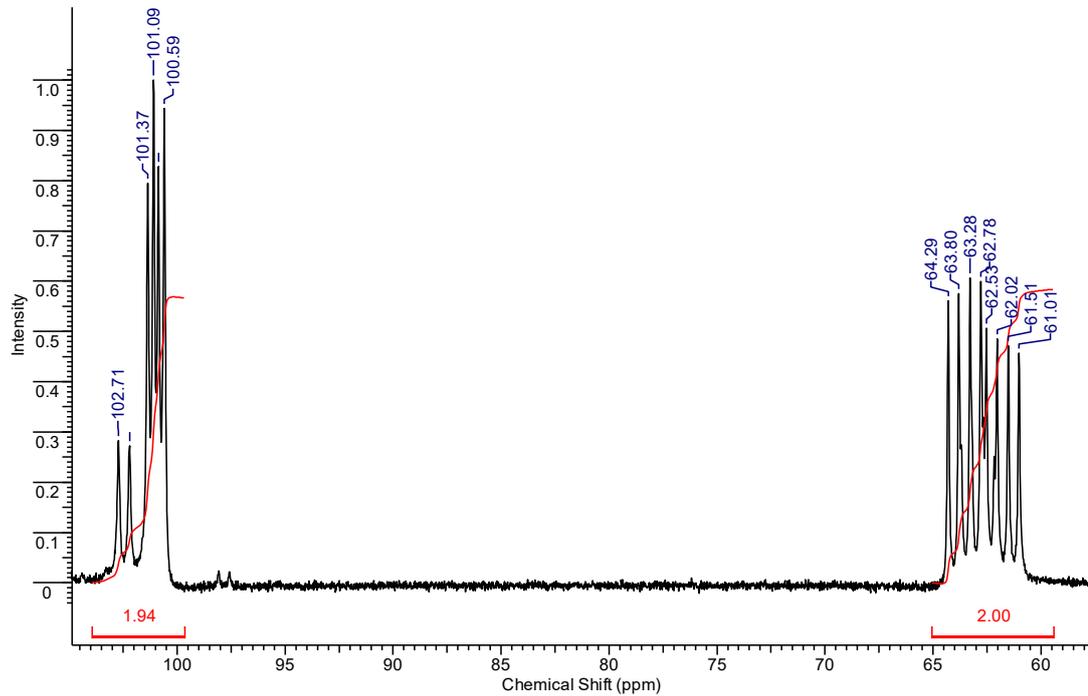


Рис. III.31 – Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплекса **MnRh-2**.

Строение молекул **Mn52** и **MnRh-2** также подтверждено данными РСА (рис. III.32а,б).

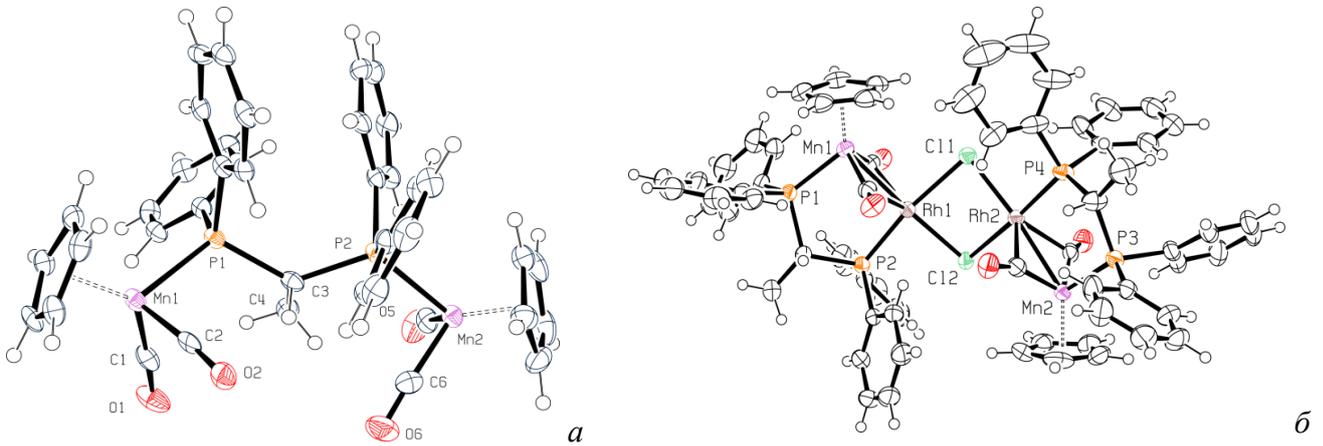


Рис. III.32 – Строение молекул (а) $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cr}$ (**Mn51**) и (б) $[\text{CrMn}(\mu\text{-PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2)(\mu\text{-CO})_2\text{RhCl}]_2$ (**MnRh-2**). Основные длины связей (Å) и углы ($^\circ$) для **Mn51**: Mn1–C1 1.747(6), Mn1–C2 1.766(6), Mn1– X_{Cr} (центроид) 1.776, Mn1–P1 2.261(1), C1–O1 1.177(7), C2–O2 1.162(7), P1–C3 1.905(5), C3–P2 1.877(5), C3–C4 1.534(6), Mn2–C6 1.751(6), Mn2–C5 1.756(6), Mn2– X_{Cr} (центроид) 1.763, Mn2–P2 2.249(1), C5–O5 1.169(7), C6–O6 1.161(7), O1–C1–Mn1 174.3(5), O2–C2–Mn2 175.0(4), C1–Mn1–C2 88.0(2), Mn1–P1–C3 111.8(1), P1–C3–P2 128.3(2), C3–P2–Mn2 116.3(1), C4–C3–P1 105.8(3), C4–C3–P2 109.7(3), C5–Mn2–P2 98.3(2), C6–Mn2–P2 92.4(2), C5–Mn2–C6 91.0(2).

III.3.3. Реакции карбиновых комплексов Mn и Re с дифосфинами ряда *dpprt*

Выше было показано, что катионный карбиновый центр в $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CR}]$ способен испытывать два последовательных акта нуклеофильного присоединения вторичного фосфина, что позволяет получать дифосфины *dpprt*-ряда с заведомой комбинацией заместителей как у атомов фосфора, так и углеродного центра. Возникает вопрос, как пройдет реакция катионных комплексов $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CMe}]$ и $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CPh}]$ с молекулой, в которой уже присутствует два фосфиновых атома, такой как *dpprt*. Эти реакции были нами изучены совместно с сотрудником LCC CNRS (Тулуза, Франция) Валяевым Д.А. и неожиданно оказалось, что их результат различен для метил- и фенилкарбинового центров.

Добавление 1 экв. *dpprt* к охлажденной до -80°C суспензии фенилкарбинового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CPh}]\text{BPh}_4$ (**Mn34б-BPh₄**) в хлористом метиле приводит после отогревания до комнатной температуры к образованию циклического полуилидного соединения – 1,1,3,3-тетракис(фенил)-4-фенил-2-дигидро- λ^5 -1,3-дифосфетий тетрафенилбората **PP1-BPh₄** (схема III.61) с выходом 83% [236]. По ходу реакции наблюдалось изменение окраски вначале с желто-коричневой на интенсивную зеленую, которое постепенно сменилась на глубокое красное окрашивание, которое исчезало уже при отогревании до -20°C , что согласуется с протеканием реакции через ряд интермедиатов. Аналогичный результат в реакции с *dpprt* был получен и для толилкарбинового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CTol}]\text{BCl}_4$ (**Mn34в-BCl₄**), генерированного *in situ* из алкоксикарбенового предшественника $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Tol})\text{OEt}$ обработкой BCl_3 . Продукт реакции 1,1,3,3-тетракис(4-метилфенил)-4-фенил-2-дигидро- λ^5 -1,3-дифосфетий тетрафенил-борат **PP2-BPh₄** получен с общим выходом 81% после обмена анионов в соединении **PP2-BCl₄** путем его растворения в сухом ТГФ и взаимодействия с 1 экв. NaBPh_4 .

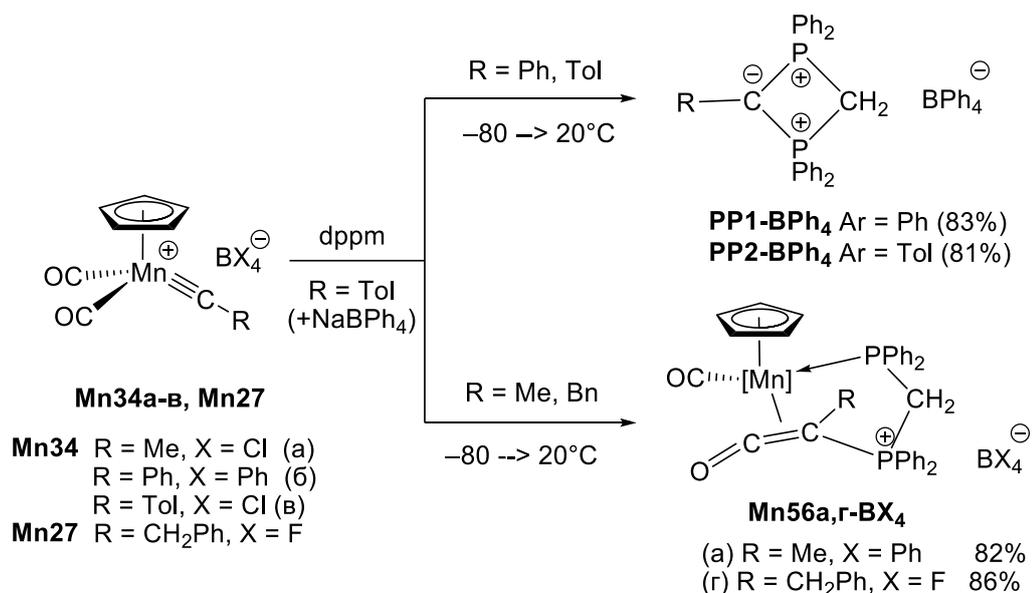
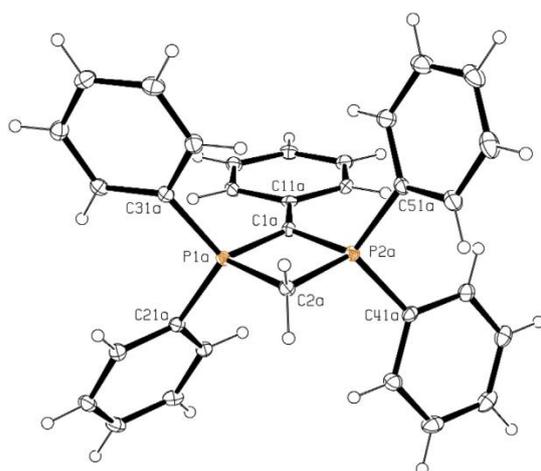


Схема III.61 – Реакции комплексов $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CR}]^+\text{X}^-$ (**Mn34a-в**, **Mn27-BF₄**) с dppm.

Оба соединения полностью охарактеризованы стандартными спектроскопическими методами, дополненными в случае **PP1-BPh₄** рентгеноструктурным исследованием (рис. III.36). В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединений **PP1-BPh₄** и **PP2-BPh₄** наблюдается острый синглет при 11.6 и 10.7 м.д. соответственно. Илидный и метиленовый атомы углерода в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ илида **PP1-BPh₄** проявляются в виде двух триплетов при 34.5 м.д. ($^1J_{\text{PC}} = 93.0$ Гц) и 24.8 м.д. ($^1J_{\text{PC}} = 53.0$ Гц), а в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ илида **PP2-BPh₄** – также в виде двух триплетов при 33.6 м.д. ($^1J_{\text{PC}} = 93.6$ Гц) и 24,8 м.д. ($^1J_{\text{PC}} = 53.0$ Гц) для **PP2-BPh₄** соответственно.

Соединение **PP1-BPh₄** кристаллизуется вместе с сольватной молекулой хлороформа в орторомбической пространственной группе *Pca21* с двумя независимыми молекулами на элементарную ячейку, характеризующихся одинаковыми метрическими параметрами в пределах погрешности наблюдений. На рис. III.33 показан вид одного из катионов в перспективе.



Основные длины связей (Å) и углы (°): C1a–P1a 1.730(2), C1a–P2a 1.727(2), C2a–P1a 1.832(2), C2a–P2a 1.830(2), P1a–C1a–P2a 94.46(10), P1a–C2a–P2a 87.72(10) [C1b–P1b 1.727(2), C1b–P2b 1.822(2), C2b–P1b 1.832(2), C2b–P2b 1.829(2), P1b–C1b–P2b 94.78(10), P1b–C2b–P2b 87.78(10)].

Рис. III.33 – Строение катиона в структуре λ^5 -1,3-дифосфетий полуирида **PP1-BPh₄·CHCl₃**.

Четырехчленный цикл PCPC почти плоский (отклонение атомов C1a и C2a от средней плоскости составляет 0.006(2) Å и 0.016(2) Å, соответственно). Фенильное кольцо и цикл PCPC копланарны, на что указывает значение $3.9(4)^\circ$ торсионного угла P1a–C1a–C11a–C12a.

Связи P–C с участием метиленового мостика гораздо длиннее связей, включающих илидный атом углерода, что указывает на частичный двойной характер этой фосфор-углеродной связи. В сравнении с аналогичными λ^5 -1,3-дифосфетиевыми соединениями, несущими NMe₂ группы у атома фосфора и алкильные заместители у илидного атома углерода [237], в данных фенилзамещенных полуиридных соединениях **PP1-BPh₄** наблюдаются в общем более длинные расстояния C–P и бóльшие валентные углы P–C_{илид}–P. Например, в [MeC[–]P⁺(NMe₂)₂CH₂P⁺(NMe₂)₂]I длины C–P связи во фрагменте P–C(Me)–P составляет 1.702(5) Å, а угол PCP равен $94.7(4)^\circ$ [238].

Аналогичный результат получен в реакции **Mn346-BPh₄** с несимметричным дифосфином PPh₂CH(Me)PCy₂ [216] (схема III.62). Спектральные данные: два дублета в спектре ЯМР ³¹P{¹H} при 43.65 м.д. (²J_{P,P} = 21.4 Гц, PCy₂) и 19.15 м.д. (²J_{P,P} = 21.4 Гц; PPh₂), в спектре ЯМР ¹³C илидный углеродный сигнал (C–Ph) при 26.9 м.д. в виде дублета дублетов (¹J_{P,C} = 93.8 Гц, ¹J_{P,C} = 79.1 Hz), метиновый сигнал (CHMe) при 26.0 м.д. в виде дублета дублетов (¹J_{P,C} = 53 Гц, ¹J_{P,C} = 47.8 Гц; CHMe), метильный углерод (CHMe) проявляется при 10.05 м.д. в виде триплета (²J_{P,C} = 4.9 Гц), а также данные масс-спектрологии высокого разрешения и РСА

(см. рис. III.34) указывают на образование несимметричного полуирида **PP3-BPh₄** с дифосфетиевым циклическим СРСР фрагментом, схожим для полуирида **PP1-BPh₄**. Соединение **PP3-BPh₄** – продукт сочетания двух карбиновых фрагментов ($\equiv\text{CMe}$ и $\equiv\text{CPh}$) и двух разных фрагментов (PPh_2 и PCy_2) вторичных фосфинов.

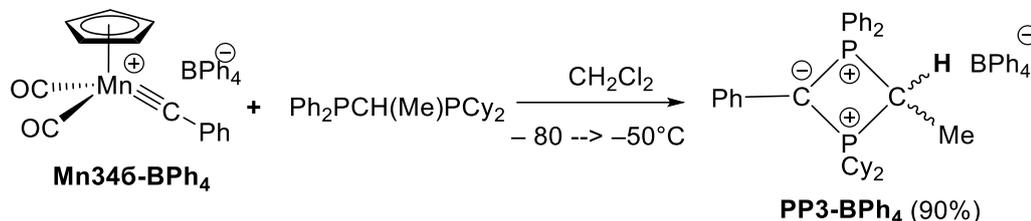
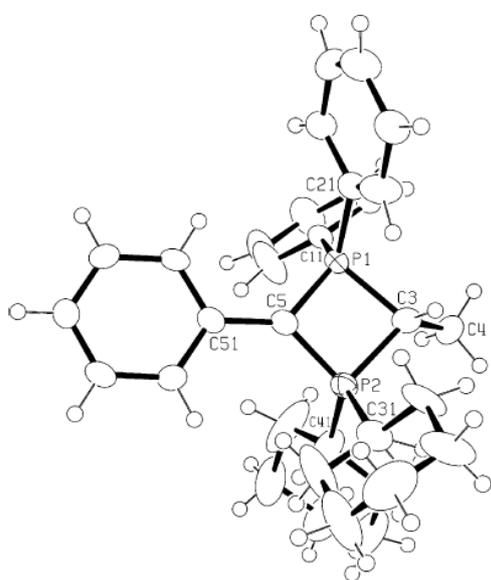


Схема III.62 – Сочетание карбинового комплекса **Mn346-BPh₄** с $\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{PCy}_2$.



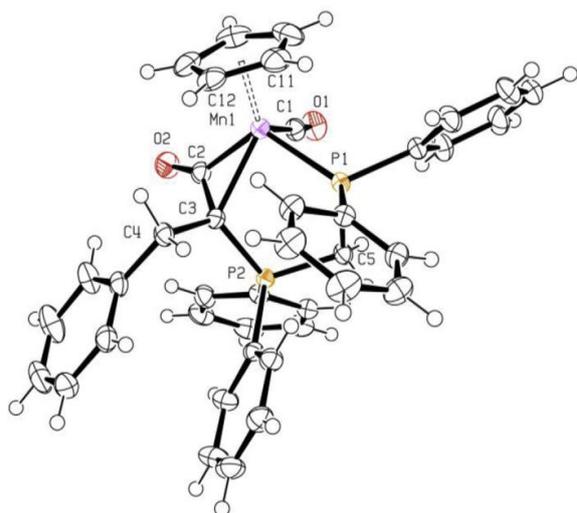
Основные длины связей (Å) и углы (°): P1–C3 1.830(12), P1–C5 1.733(3), P1–C11 1.800(3), P1–C21 1.803(3), P2–C5 1.731(3), P2–C31 1.840(4), P2–C41 1.826(4), C3–C4 1.532(12), C5–C51 1.454(4), C3–P1–C5 87.7(4), C3–P1–C11 114.4(3), C3–P1–C21 111.0(3), C5–P1–C11 117.52(15), C5–P1–C21 118.10(16), C11–P1–C21 107.10(14), C3–P2–C5 87.6(4), C3–P2–C31 108.1(3), C3–P2–C41 117.8(3), C5–P2–C31 120.91(16), C5–P2–C41 116.75(16), C31–P2–C41 105.21(17), P1–C3–P2 88.0(5), P1–C3–C4 118.3(7), P2–C3–C4 118.1(7), P1–C5–P2 94.67(15), P1–C5–C51 129.4(2), P2–C5–C51 135.0(2).

Рис. III.34 – Вид в перспективе катиона в структуре λ^5 -1,3-дифосфетий полуирида **PP3-BPh₄**.

Рассмотрим теперь реакцию присоединения dppm к метилзамещенному карбиновому комплексу $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{Me}]\text{BCl}_4$ (**[Mn34a]BCl₄**). Она протекает в том же температурном интервале (от -80 до 20°C), но по другому маршруту и приводит к фосфино/фосфонио-кетеновому комплексу $[\text{Cr}(\text{CO})\text{Mn}(\eta^3-(\text{P},\text{C},\text{C})-\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})=\text{C}=\text{O})]\text{BX}_4$ (**Mn56a-BX₄**) (схема III.61). Это соединение было выделено в виде тетрафенилборатной соли с выходом 82% после обмена анионов $\text{BCl}_4^-/\text{BPh}_4^-$. Строение **Mn56a-BPh₄** установлено методом ИК, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. В ИК-спектре комплекса **Mn56a-BPh₄** наблюдается сильная полоса при 1932 см^{-1} , которая соответствует валентному колебанию CO лиганда, и ряд широких полос средней

интенсивности в области 1785-1695 см⁻¹, соответствующих валентных колебаниям η²-координированного кетенового фрагмента, как это наблюдалось ранее для нейтральных аналогов Cr(CO)Mn(η³-(P,C,C)-R₂P(Ph)C=C=O) [199,200,218]. В спектре ЯМР ³¹P{¹H} соединения **Mn56a-BPh₄** наблюдается два дублета при 90.6 и 45.6 м.д. с характеристической КССВ ²J_{PP} = 56.0 Гц, что соответствует резонансам координированного по металлу атома фосфора и атома фосфора фосфониевого фрагмента. В спектре ЯМР ¹H метиленовый фрагмент дает АВХУ спиновую систему с центром при 4.15 м.д., характеризующуюся тремя геминальными КССВ ²J_{HH} = 15.9 Гц, ²J_{PH} = 7.6 и 6.9 Гц. Наконец, присутствие координированного кетенового фрагмента подтверждается данными спектра ЯМР ¹³C{¹H}, в котором наблюдаются характеристические слабопольные и сильнопольные сигналы при 245.9 м.д. (д, ²J_{PC} = 7.3 Гц) и 17.9 м.д. (д.д, ¹J_{PC} = 68.1 Гц, ³J_{PC} = 15.6 Гц) для атомов C_α и C_β соответственно.

Для обобщения различий в реакционной способности арил- и алкилкарбиновых комплексов по отношению к dppm рассматриваемая реакция была распространена на карбиновый комплекс [Cr(CO)₂Mn⁺≡C-CH₂Ph]BF₄ (**Mn27-BF₄**), полученный протонированием винилиденового комплекса Cr(CO)₂Mn=C=C(H)Ph (**Mn4**) с помощью HBF₄•OEt₂ при -80°C. Взаимодействие **Mn27-BF₄** с dppm привело к фосфинокетеновому комплексу Cr(CO)Mn(η³-(P,C,C)-R₂P(Bn)C=C=O) **Mn56г-BF₄** (схема III.61), выделенному с выходом 86%. Спектральные характеристики **Mn56г-BF₄** схожи с таковыми для **Mn56a-BPh₄**. Строение **Mn56г-BF₄** однозначно установлено методом РСА (см. рис. III.35). Атом марганца имеет координационную геометрию искаженной фортепианной табуретки с хелатирующей координацией PPh₂ и C=C связи фосфинокетенового лиганда. Несмотря на наличие катионного фосфониевого заместителя у кетенового фрагмента метрические данные по координации последнего по атому марганца практически идентичны таковым в нейтральном η³-фосфинокетеновом комплексе Cr(CO)Mn(η³-(P,C,C)-Ph₂P-C(Ph)=C=O) [199,200].



Тепловые эллипсоиды показаны с 30% вероятностью. Основные длины связей (Å) и углы (°): Mn1–C1 1.7758(18), Mn1–C2 1.9171(18), Mn1–C3 2.1740(17), Mn1–P1 2.2293(5), C2–C3 1.453(2), C3–P2 1.7923(17), C3–C2–O2 139.66(18), P1–C5–P2 107.05(9), C2–C3–P2 116.32(12).

Рис. III.35 – Строение катионного фрагмента фосфониокетенового комплекса **Mn56r-BF₄**.

Отличие в реакционной способности карбиновых катионов **Mn34⁺** и **Mn27⁺** по отношению к *dppm* в зависимости от природы заместителя при карбиновом атоме (арил или алкил) оказалось разительным. Двойственная реакционная способность может быть объяснена следующим образом. Мы полагаем, что оба карбиновых комплекса сначала присоединяют один из атомов фосфора *dppm* с образованием моноаддуктов **Mn53-Ar** и **Mn53-Alk** (схема III.63). На это указывает появление в каждом случае темно-зеленой окраски в самом начале реакции [199,200].

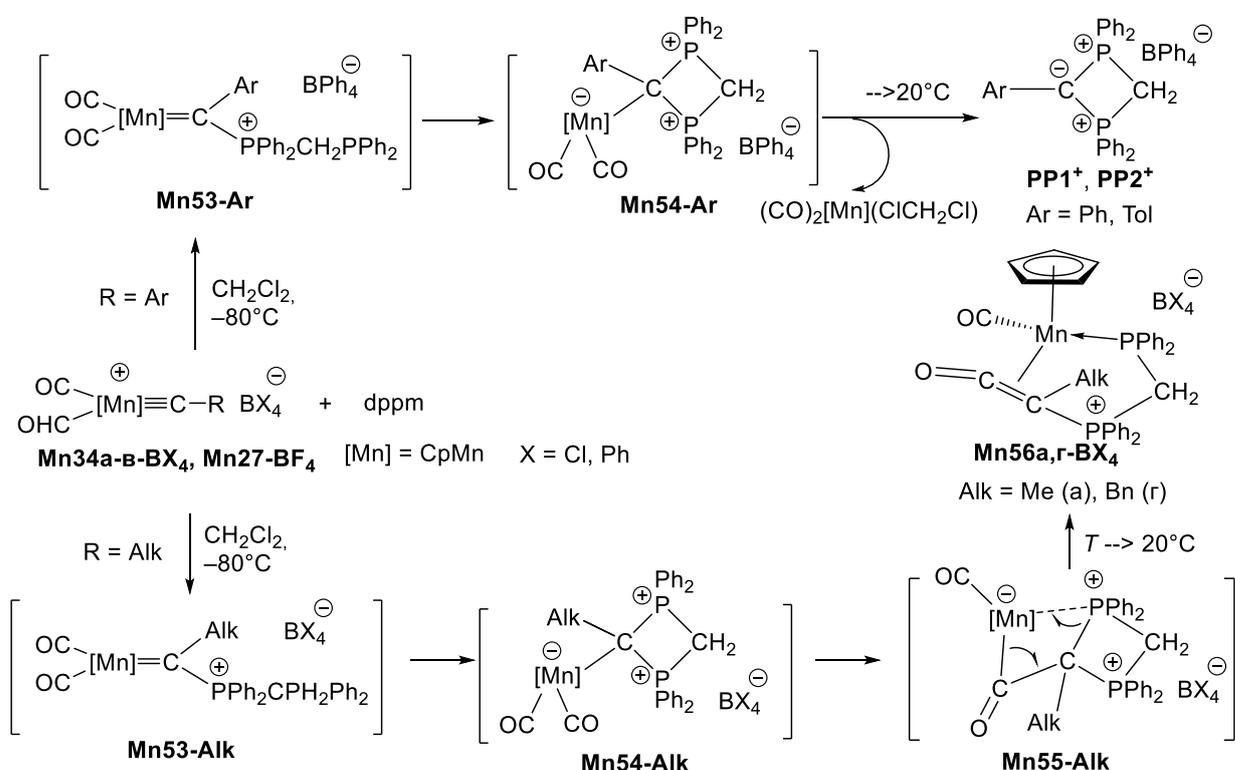


Схема III.63 – Возможные интермедиаты в реакции *dppm* с карбиновыми комплексами.

Эти моноаддукты по сравнению с аддуктами монодентатных фосфинов $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{P}^+\text{HR}_2]\text{BCl}_4^-$ (**Mn35a-Ph**, **Mn35a-Cy**) (схемы III.45–47) оказались несколько лабильнее и присоединение второго, «свободного» атома фосфора dppm , испытывают при более низкой температуре (если сравнивать HPPh_2 и dppm , то различие составляет около 60°C). В результате образуются диаддукты **Mn54-Ar** и **Mn54-Alk** (схема III.63). Здесь точка развилки, далее реакционные пути расходятся. Диаддукты **Mn54-Ar** испытывают разрыв связи марганец-углерод, образуя после отогревания до комнатной температуры циклические полуилиды **PP1**⁺, **PP2**⁺ и оставшиеся неидентифицированными продукты разложения фрагмента $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]$, которые выпадают в виде коричневого осадка. Фенил-замещенный полуилид **PP1-BPh**₄ высаживали эфиром из концентрированного раствора в CH_2Cl_2 при -20°C , а в случае толил-замещенного полуилида **PP2-BPh**₄ вначале проводили обмен тетрахлорборат-аниона в **PP2-BCl**₄ на тетрафенилборат путем перемешивания с NaBPh_4 в ТГФ, а затем кристаллизовали продукт из смеси CH_2Cl_2 –этанол (2 : 3) при -20°C .

Преобразование алкильных диаддуктов **Mn54-Alk** в фосфинокетеновые комплексы **Mn56a,г** идет более сложным путем. Формально это миграционное внедрение дифосфонийалкильного радикала по связи $\text{Mn}-\text{CO}$ и перераспределение связей во фрагменте $\text{Mn}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{Alkyl})^+\text{PPh}_2$ в интермедиате **Mn55-Alk**, как это показано на схеме III.63. Итак, в рамках схемы III.65 определяющее исход реакций различие ключевых интермедиатов **Mn54-Alk** и **Mn54-Ar** состоит в том, что первый испытывает миграционное внедрение, а второй – нет. Причины этого пока не вполне ясны, для их выявления требуется дополнительное исследование. Мы предполагаем, что причина различного результата реакций состоит в том, что 18е диаддукты **Mn54-Alk** способны окислиться в 17е дикатион-радикалы, а их «арильные аналоги» **Mn54-Ar** – нет. Известно, что в алкил(арил)карбонильных комплексах переходных металлов миграционное внедрение резко ускоряется при окислительной активации. Характерный и наиболее изученный пример дан на схеме III.64 для метилдикарбонильного комплекса железа **Fe3**, формально изоэлектронного

аддуктам **Mn54-Alk** и **Mn54-Ar**. Для 17e (**Fe3**)^{•+} реакция внедрения ускоряется на 8–9 порядков и равновесие нацело сдвинуто в сторону ацетильного комплекса (**Fe4**)^{•+}, тогда как для 18e соединений в случае L = CH₃CN равновесие, напротив, сдвинуто в сторону исходного **Fe3**.

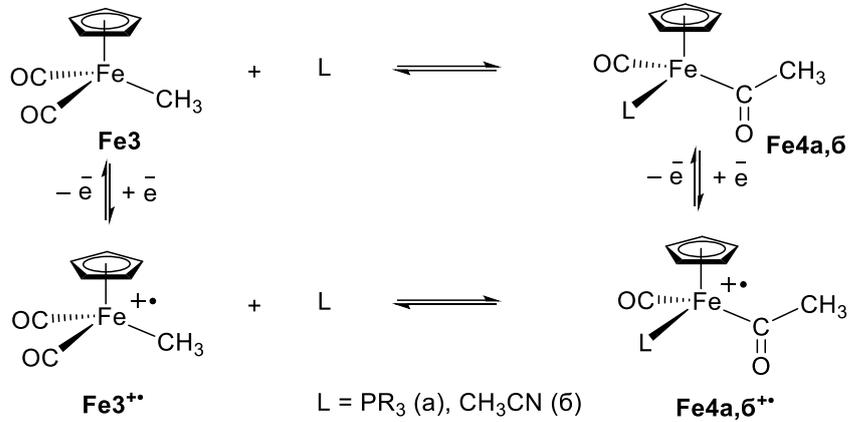


Схема III.64 – Миграционное внедрение CO по связи Fe–C_{Alk} в алкильных комплексах железа [239,240].

Схема III.65 показывает, как, по нашему предположению, разыгрываются реакции алкилкарбиновых катионов **Mn34a** (Alk = Me) и **Mn27** (Alk = Bn).

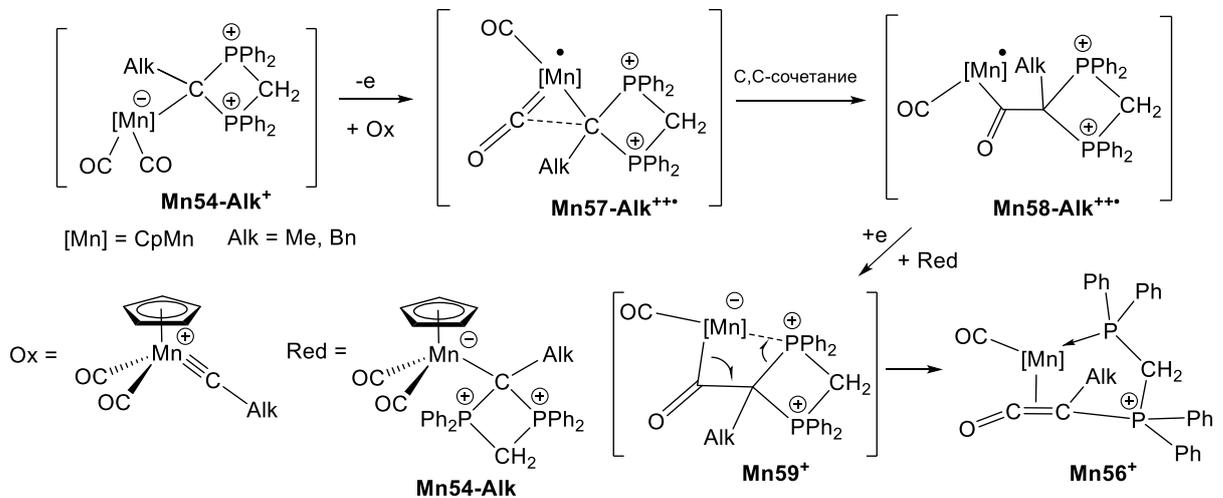


Схема III.65 – SET механизм для образования κ¹,η²-фосфинометилфосфинокетеновых катионов **Mn56**⁺. Анион BX₄⁻ не показан для краткости.

Поскольку цвиттер-ионные интермедиаты **Mn54-Alk** и **Mn54-Ar**, подобно **Fe3**, также имеют 18e конфигурацию, то можно предположить, что их окисление в соответствующие 17e дикатион-радикалы должно ускорить превращение **Mn54-Alk** в фосфинометилфосфинокетеновый комплекс **Mn56** именно за счет

ускорения стадии миграционного внедрения, т.е. превращения **Mn57-Alk⁺⁺** в **Mn58-Alk⁺⁺**.

Согласно схеме III.65 мы предполагаем, что в изучаемой системе $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{Alk}]/\text{dppm}/\text{растворитель}$ имеется скрытый окислительный медиатор **Ox**, способный окислить диаддукт **Mn54-Alk** и этим запустить миграционное внедрение; при этом **Ox** переходит в восстановительный медиатор **Red**. В качестве восстановителя **Red** на последующих стадиях может выступать и диаддукт **Mn54-Alk**. На следующей стадии происходит возвратный перенос электрона от **Red** к первичному продукту миграционного внедрения **Mn58-Alk⁺⁺** с образованием **Mn59⁺**. В качестве **Ox** можно, например, предположить исходный карбиновый катион **Mn34a⁺**; для осуществления реакции нужно, чтобы время жизни **Red** (в данном случае это 19e радикал $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^*\equiv\text{CMe}$) должно быть достаточным для того, чтобы пережить стадию миграционного внедрения **Mn57-Alk⁺⁺** \rightarrow **Mn58-Alk⁺⁺** и уже затем вернуть электрон диаддукту **Mn58-Alk⁺⁺**. В рамках этой гипотезы, отсутствие миграционного внедрения в реакциях арилкарбиновых катионов **Mn34б,в** означает, что диаддукты **Mn54-Ar** не могут быть окислены исходными катионами $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]^+$ (**Mn34б,в⁺**). Можно полагать с достаточной степенью уверенности, что окисляющая способность фенил-карбинового катиона **Mn34б⁺** меньше таковой для метильного аналога **Mn34a⁺**, поскольку сопряжение фенильной группы с кратной $\text{Mn}\equiv\text{C}$ связью уменьшает эффективный положительный заряд на атоме металла. В то же время восстанавливающие способности диаддуктов **Mn54-Ar** и **Mn54-Alk** должны быть близки, поскольку в них как арильные, так и алкильные группы не взаимодействуют эффективно ни с C_α -атомом, ни с атомом металла.

Нами было также исследовано взаимодействие бензилкарбинового комплекса рения $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}^+\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Re13-BF₄**) с dppm (схема III.66). Согласно данным ИК- и ЯМР в результате этой реакции является фосфинокетеновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}(\kappa^1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}=\text{C}=\text{O}-\eta^2)]\text{BF}_4^-$ (**Re15-BF₄**). Его строение подтверждено методом РСА (рис. III.36).

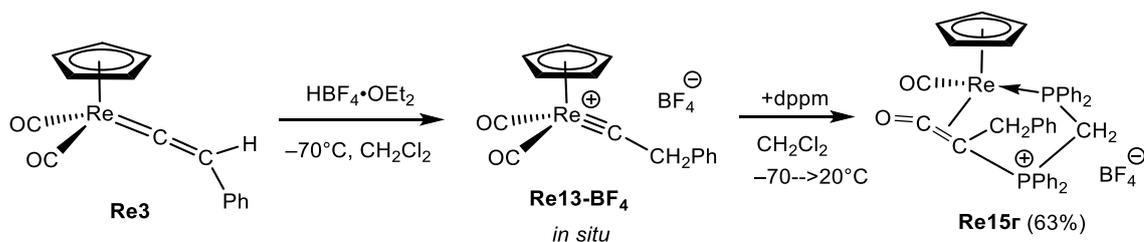
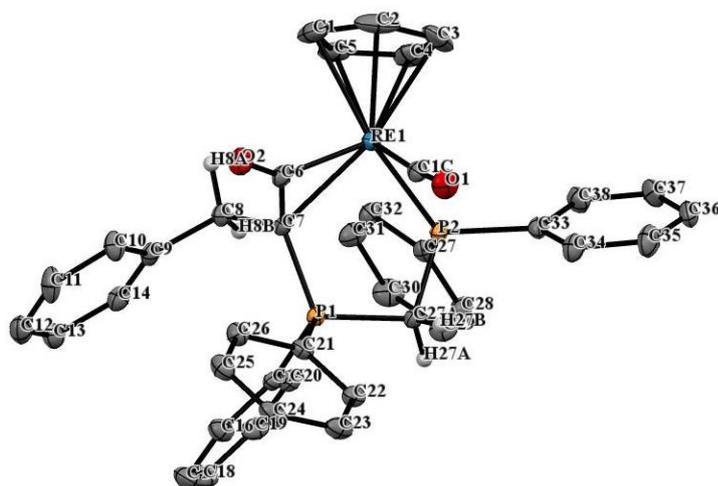


Схема III.66 – Синтез (фосфино)фосфониокетенового комплекса рения **Re15-BF₄**.



Основные длины связей (Å) и углы (°):
 Re1–C1-5cp. 2.270, Re1–C1C 1.895(2),
 Re1–C6 2.020(2), Re1–C7 2.269(2), Re1–P2
 2.3519(6), P2–C27A 1.851(2), P1–C27A
 1.820(2), P1–C7 1.799(2), O1–C1C
 1.156(3), C7–C8 1.543(3), C6–O2 1.211(3);
 C1C–Re1–P2 86.30(7), C7–Re1–P2 81.17(6),
 O1–C1C–Re1 174.3(2), O2–C6–C7 137.6(2),
 C6–C7–P1 117.69(17).

Рис. III.36 – Строение катиона $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\kappa^1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}=\text{C}=\text{O}-\eta^2)]$ (**Re15r⁺**).

Таким образом, в настоящей работе показано, что легко получаемые электрофильные карбиновые комплексы марганца могут служить в качестве «стехиометрических карбиновых синтонов» для получения дифосфинов ряда *drpm* и циклических полуилидов фосфора.

III.4. Винилиденные, алленилиденные и алкинильные комплексы как катализаторы восстановления протона до молекулярного водорода

III.4.1. Предпосылки для поиска каталитических систем электрохимического восстановления протона на основе металлалкумуленовых и σ -этинильных комплексов переходных металлов

Переход от традиционных видов топлива к более экологически «чистым» видам – это неотъемлемая тенденция мирового развития в последнее время. В связи с этим резко возрос интерес к водородной энергетике, ибо водород как топливо очень привлекателен именно в экологическом отношении. Наиболее перспективным сырьем для производства водорода является вода, ресурсы которой на Земле чрезвычайно велики. Получение водорода из воды может осуществляться как химическими (электролиз, фотолиз), так и биохимическими

методами с использованием ферментов. Важно отметить, что в основе этих процессов лежит восстановление протона, поэтому изучение восстановления протона до водорода имеет важное фундаментальное и практическое значение. Химические методы восстановления протона в настоящее время малоэффективны, так как они не соответствуют принципу «экономии атомов» и требуют больших энергозатрат.

Биохимическое расщепление воды до водорода и кислорода возможно под действием ферментов $-\text{[FeFe]}$ - и $[\text{FeNi}]$ -гидрогеназ, позволяющих бактериям поглощать и перерабатывать водород, используя его как окислитель или восстановитель в ходе метаболизма. Оба класса гидрогеназ способны катализировать восстановление протона и окисление водорода, причем $[\text{FeFe}]$ -гидрогеназа более активна для получения водорода, в то время как $[\text{FeNi}]$ -гидрогеназа более активна в процессе окисления водорода. В настоящее время идет активный поиск и изучение комплексов металлов – биомиметиков, моделирующих активный центр гидрогеназ [241–245]. Одновременно проводятся широкомасштабные исследования по изучению каталитической активности в процессе восстановления протона небимиметических синтетических моделей на основе различных комплексов переходных металлов [246]. Основной задачей этих исследований является создание катализаторов, более эффективных по сравнению с платиновыми. Электрохимические методы являются основными для исследования каталитической активности комплексов, которые позволяют оценить эффективность действия катализатора в процессе восстановления протона.

Каталитические циклы электрохимического восстановления протона с использованием комплексов переходных металлов включают образование интермедиатов со связью металл-водород и их последующие превращения, приводящие к выделению водорода (схема III.67). В зависимости от структуры катализатора такой процесс может протекать различными путями, отличающимися тем, что в одном из них образование Н-Н связи происходит гомолитически, а в другом эта связь образуется гетеролитически. Оба

каталитических цикла включают протонирование металлического центра с образованием металл-гидридного комплекса. В рамках гомолитического механизма выделение H_2 является результатом реакции биядерного восстановительного элиминирования двух металл-гидридных фрагментов (стадия (e)). Гетеролитический механизм подразумевает взаимодействие гидроксида металла с протоном и выделение водорода, по-видимому, через промежуточный, не показанный на рисунке, диводородный комплекс металла (стадия (f)). Каталитический цикл включает одну или две стадии одноэлектронного восстановления, которые либо предшествуют образованию гидроксида металла (стадии (c) + (d)), либо протекают после его образования (стадии (a) + (b)).

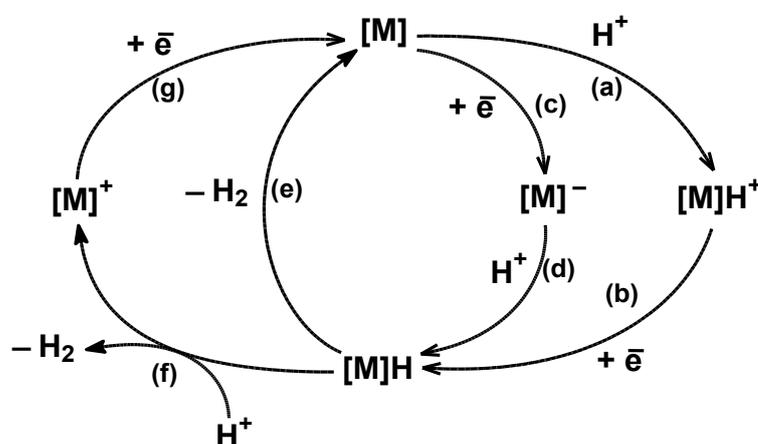


Схема. III.67 – Общая схема электрохимического восстановления протона, катализируемого комплексами переходных металлов.

К моменту начала настоящего исследования укоренилось мнение, что образование молекул водорода в каталитических циклах восстановления протона базируется на образовании ключевых гидридных интермедиатов $[M]-H$ и на их последующих превращениях. Одной из задач настоящего диссертационного исследования была разработка нового подхода к катализу электрохимического восстановления протона до водорода, основанного на промежуточном образовании в комплексах переходных металлов связи углерод-водород и последующей гомолитической активации этой связи. Предпосылкой для такого поиска были описанные в литературе единичные примеры [145,242-250] гомолитической C–H активации в 19-электронных карбиновых и 19e винилиденовых комплексах с образованием водорода (схема III.68).

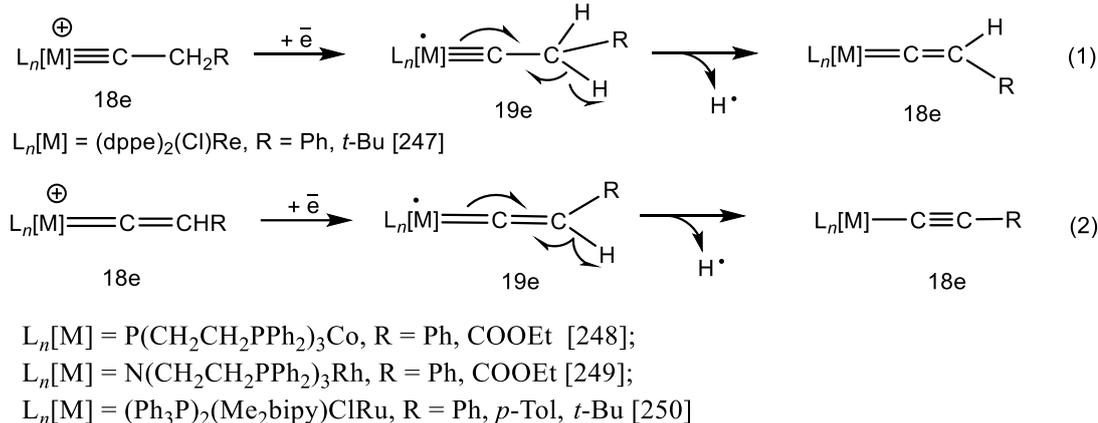


Схема III.68 – Активация катионных и нейтральных винилиденовых комплексов при электрохимическом восстановлении.

Обобщая результаты процессов, выраженных уравнениями (1) и (2) на схеме III.68, можно сформулировать условия, способствующие легкому протеканию гомолиза С–Н связи. Это, во-первых, 19е конфигурация атома металла и, во-вторых, геометрия связи С_β–Н, согласующаяся с ее сопряжением с кратной связью металл-углерод. В других терминах, гомолитическое расщепление связи С–Н должно идти при анхимерном содействии кратной связи металл-углерод. В результате реакций образуются 18е винилиденовые (уравнение (1)) и σ-этинильные комплексы (уравнение (2)), способные протонироваться соответственно с образованием 18е катионных карбиновых (уравнение (1)) и винилиденовых комплексов (уравнение (2)). Поскольку скорости процессов (1) и (2) быстрые в масштабе времени ЦВА, то можно ожидать реализацию всех стадий процессов (1) и (2) в рамках единого каталитического цикла электрохимического восстановления протона. Это предположение было нетрудно проверить экспериментально, измеряя величины катодных токов восстановления протонированных форм (это крайние слева структуры в уравнениях (1) и (2) схемы III.68) при различных концентрациях добавленной кислоты. Возрастание величин этих токов при увеличении концентрации кислоты указывает на то, что в электрохимической ячейке за время одной развертки потенциала успевает произойти более одного цикла процессов, показанных на схеме III.68. Это достигается в том случае, когда скорость протонирования субстрата и скорость радикального отщепления атома водорода в восстановленном продукте

протонирования достаточно высоки и сравнимы друг с другом. В этом случае каталитический цикл работает эффективно, а увеличенные токи катодных пиков называют каталитическими токами. В отношении реакций (1) и (2) на схеме III.68 таких проверок к началу диссертационного исследования не проводилось.

III.4.2. Электрохимическое исследование металлакумуленовых и σ -этинильных соединений в кислых средах

III.4.2.1. $\text{Cr}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$. Первые примеры электрохимического катализа восстановления протонов

В нашей работе [140] на примерах фенилвинилиденового $\text{Cr}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn6**) и дифенилалленилиденового $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**) комплексов марганца было впервые показано, что кумуленилиденовые комплексы могут быть прекатализаторами процессов электрохимического восстановления протонов, в которых выделение водорода является результатом гомолитической активации связей $\text{C}_\beta\text{-H}$. Изучая эти два комплекса, мы разработали методические приемы для исследования этих феноменологически новых процессов. Для одного из этих комплексов, $\text{Cr}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn6**), полученные результаты уже были рассмотрены в диссертации Д.А. Валяева [110], а данные, полученные для другого комплекса, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**), являются предметом настоящего исследования. Для более полного понимания факторов, определяющих протекание электрохимического восстановления протона, в этом разделе одновременно даны результаты, полученные для обоих этих комплексов.

Протонированные формы **Mn6** и **Mn1**, соответственно $[\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4$ (**Mn31-BF₄**) и $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4$ (**Mn3-BF₄**) были получены как устойчивые кристаллические вещества. Это весьма удобно, поскольку основная часть информации может быть получена из цикловольтамперограмм этих протонированных форм.

$\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn6**). На ЦВА-грамме комплекса **Mn6** наблюдается необратимый одноэлектронный пик окисления при 0,06 В (пик П1 на рис. III.37) на СУ-углероде при скорости развертки потенциала 200 мВ/с. С

увеличением скорости развертки потенциала пик окисления **П1** постепенно становится квазиобратимым: при скорости развертки потенциала 1 В/с обратимость составляет ~47% (смещение значения потенциала $\Delta E = 130$ мВ), а при скорости 10 В/с пик **П1** становится почти обратимым (95%).

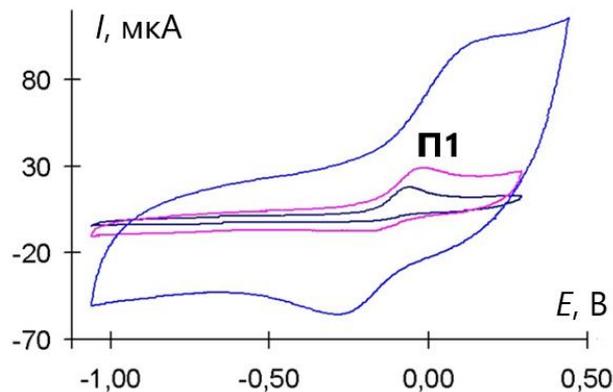


Рис. III.37 – ЦВА комплексов (а) $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn6**), снятые при скоростях развертки потенциала 200 мВ/с (черный), 1 В/с (розовый) и 10 В/с (синий) (СУ-электрод, CH_2Cl_2 , 0.1 М Bu_4NPF_6 , 1×10^{-3} М, потенциалы отн. Fc/Fc^+)

На ЦВА-грамме протонированной формы **Mn31-BF₄** в растворе CH_2Cl_2 на СУ-углероде наблюдается необратимый одноэлектронный пик восстановления **П2** при $-1,78$ В (рис. III.38) ($-1,60$ В в ацетонитриле), а при обратном сканировании потенциала наблюдается пик окисления **П1** винилиденового комплекса **Mn6** при $-0,06$ В (отн. Fc/Fc^+). Пик восстановления **Mn31-BF₄** полностью необратимый даже при скорости развертки потенциала 1000 В/с, что говорит о весьма быстром гомолитическом разрыве связи $\text{C}_\beta\text{-H}$ в 19e радикале **Mn31•**.

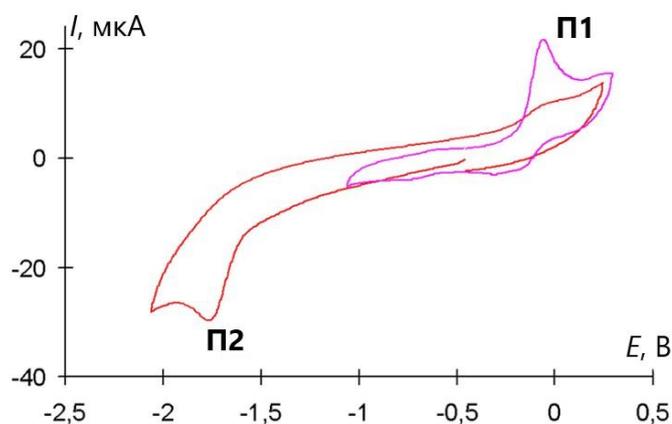


Рис. III.38 ЦВА комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Mn31-BF₄**), снятые при прямом и обратном сканировании (СУ-электрод, CH_2Cl_2 , 0.1 М Bu_4NPF_6 , 1×10^{-3} М, 200 мВ/с, потенциалы отн. Fc/Fc^+).

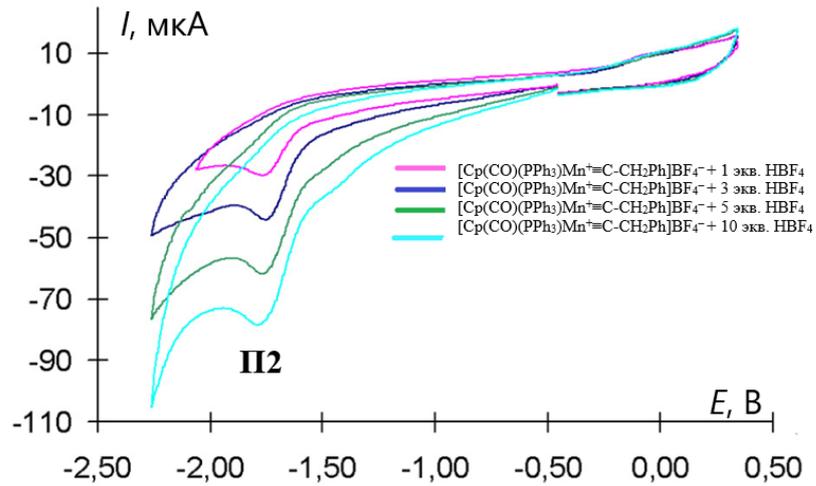


Рис. III.39 – ЦВА комплекса **Mn6** в присутствии различных количеств HBF_4 (СУ-электрод, CH_2Cl_2 , 0.1 М Bu_4NPF_6 , 2×10^{-3} М, 200 мВ/с, потенциалы отн. Fc/Fc^+).

При добавлении $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ величина тока пика восстановления **II2** увеличивается, т.е. наблюдается каталитический ток (рис. III.39). Пик окисления **II1** комплекса **Mn6** исчезает в кислом растворе из-за быстрого протонирования **Mn6** в **Mn31-BF₄**. Увеличение кислотности вызывает катодный сдвиг потенциалов восстановления **Mn31-BF₄** (при 5 и 10 экв. HBF_4 в CH_2Cl_2 на 30 и 80 мВ соответственно). Также был проведен эксперимент по препаративному электролизу раствора **Mn6** (2 мМ) в CH_2Cl_2 с добавкой $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}$ (10 экв., 20 мМ) при потенциале $-1,78$ В (отн. Fc/Fc^+) на ртутном электроде. Было отмечено увеличение скорости электролиза при добавлении кислоты и ее падение при уменьшении концентрации кислоты. Также наблюдалось выделение пузырьков водорода.

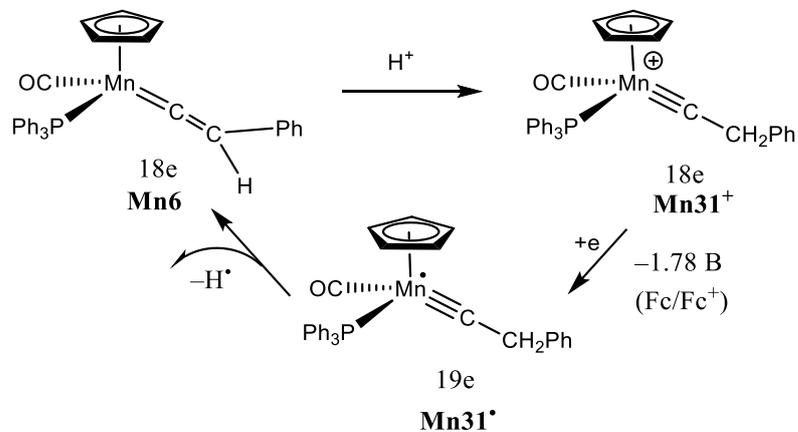


Схема III.69 – Каталитический цикл восстановления протона комплексом **Mn6**.

Полученные данные свидетельствуют о протекании процесса восстановления протона, в котором в качестве прекатализатора участвует **Mn6**. Указанные наблюдения можно объяснить протеканием каталитического цикла по схеме III.69. Здесь уместно указать на основную причину повышенного внимания исследователей к процессам электрохимического катализа восстановления протона. В рамках схемы III.69 образование радикала водорода осуществляется не за счет восстановления протона в хлористом метиле при потенциале $-2,24$ В, а в результате гомолитического расщепления связи $C_{\beta}-H$ в $19e$ радикале $[Cr(CO)(PPh_3)Mn\equiv C-CH_2Ph]^{\bullet}$, генерируемом при потенциале восстановления протонированной формы **Mn31⁺**, т.е. при $-1,78$ В. Разница величин этих потенциалов $0,46$ В выражает термодинамическую выгоду процесса каталитического восстановления протона. В случае достаточной устойчивости комплексов и надлежащего соотношения скорости составляющих цикл стадий реализация катализа восстановления протона в русле схемы III.68 сулит большие выгоды.

$Cr(CO)_2Mn=C=C=CPh_2$ (**Mn1**). Дифенилалленилиденный комплекс **Mn1** протонируется в винилкарбиновый $[Cr(CO)_2Mn\equiv C-C(H)=CPh_2]BF_4$ (**Mn3-BF4**). Были основания ожидать, что на основе **Mn1**, **Mn3⁺** и восстановленной формы **Mn3[•]**, $19e$ радикала $Cr(CO)_2Mn\equiv C-CH=CPh_2$ (**Mn3[•]**) можно построить каталитический цикл восстановления протона (схема III.70), аналогичный представленному выше на схеме III.69 для **Mn6**, **Mn31⁺** и **Mn31[•]**.

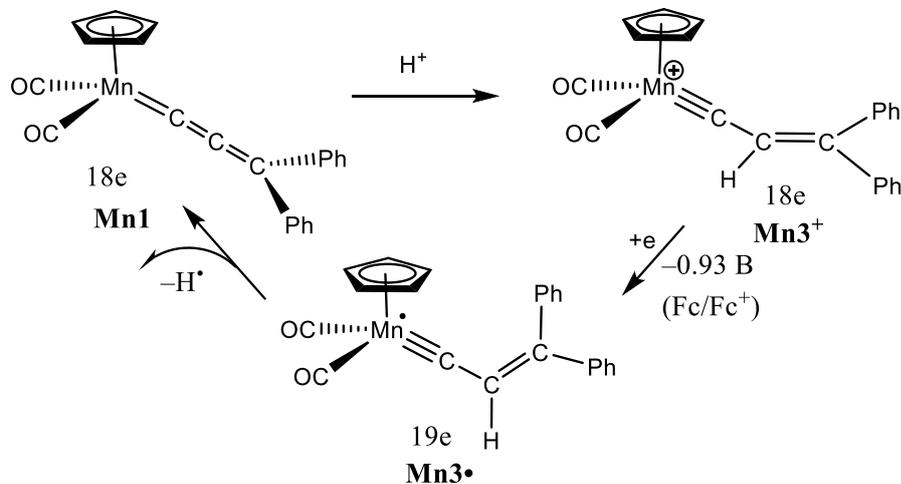


Схема III.70 – Каталитический цикл восстановления протона комплексом **Mn1**.

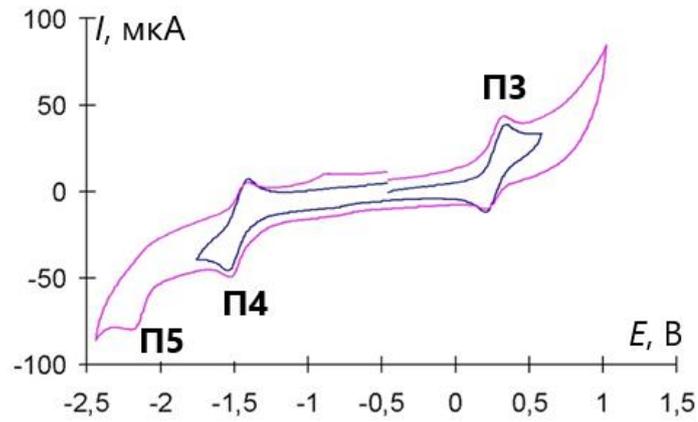


Рис. III.40 – ЦВА комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**) (СУ-электрод, CH_2Cl_2 , 0.1 М Bu_4NPF_6 , 1×10^{-3} М, 200 мВ/с, потенциалы отн. Fc/Fc^+).

На ЦВА-грамме **Mn1** в CH_2Cl_2 наблюдаются два одноэлектронных пика окисления: первый пик обратимый (+0,35 В отн. Fc/Fc^+ , рис. III.40, пик **П3**), второй пик необратимый (+1,19 В, не показан). На катодной ветви **Mn1** наблюдается первый обратимый пик восстановления при -1,55 В (рис. III.40, пик **П4**), а второй пик при -2,20 В не обратим (не показан). Пик **П5** (-2,24 В) на рис. III.40, по-видимому, соответствует восстановлению самого протона.

Комплекс **Mn1** менее оснóвен по сравнению с комплексом **Mn6**, поскольку он содержит две акцепторные карбонильные группы и не содержит донорного фосфина. Можно было ожидать, что его протонированная форма **Mn3⁺** будет восстанавливаться при более положительном потенциале по сравнению с **Mn31⁺**. Восстановление **Mn3⁺** (рис. III.41, пик **П6**) протекает в соответствии с этими ожиданиями.

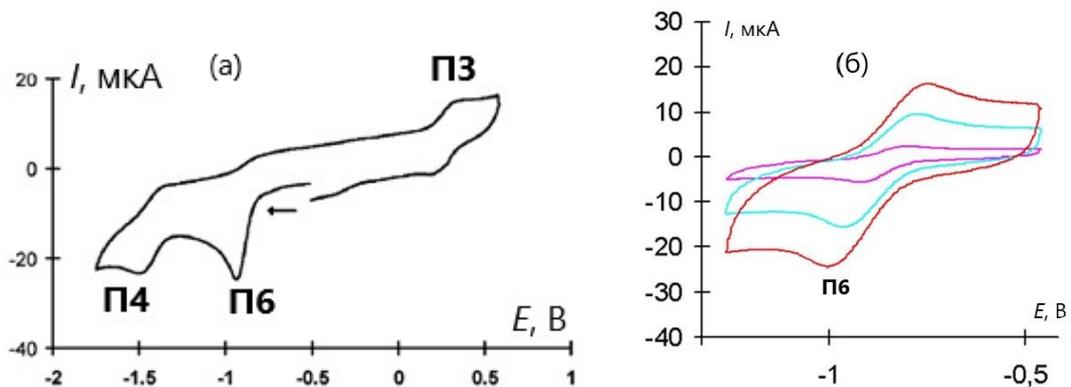


Рис. III.41 – ЦВА комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn3-BF4**) (а) при скорости развертки 200 мВ/с ; (б) в области пика **П6** при скоростях 10 В/с (розовый), 50 В/с (голубой) и 100 В/с (красный) (СУ-электрод, CH_2Cl_2 , 0.1 М Bu_4NPF_6 , 1×10^{-3} М, потенциалы отн. Fc/Fc^+).

Во-первых, потенциал восстановления ($-0,93$ В) действительно примерно на $0,85$ В положительнее потенциала восстановления Mn31^+ . Во-вторых, на цикловольтамперограмме Mn3^+ наблюдаются пики восстановления П4 и окисления П3 алленилиденового комплекса Mn1 , что указывает на частичную диссоциацию протона в Mn3^+ вследствие недостаточной основности. При высоких скоростях сканирования пик П6 становится квазиобратимым (обратимость 65% при 10 В/с, 77% при 50 В/с и 96% при 100 В/с).

При добавлении кислоты растут токи восстановления Mn3^+ , но величины каталитических токов заметно меньше, чем для Mn31^+ (рис. III.42). Т.о., 19ϵ радикал Mn3^+ также испытывает гомолитическое расщепление связи $\text{C}_\beta\text{-H}$, но с меньшей скоростью. Это отчетливо проявляется в зависимости обратимости пиков восстановления Mn31^+ и Mn3^+ от скорости развертки потенциала. Пик восстановления Mn31^+ совершенно необратим даже при скорости развертки 100 В/с, так как время жизни Mn31^+ очень мало и расщепление связи $\text{C}_\beta\text{-H}$ протекает с высокой скоростью. В то же время соотношение катодного и анодного токов для пика восстановления Mn3^+ становится $\sim 50\%$ при скорости 10 В/с и $\sim 100\%$ при скорости 100 В/с, что показывает значительно большее время жизни Mn3^+ по сравнению с Mn31^+ .

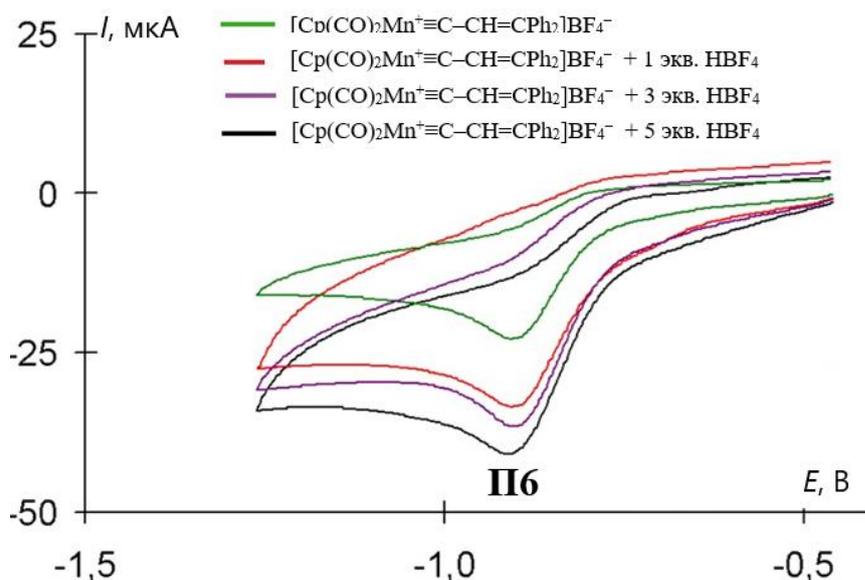


Рис. III.42 – ЦВА комплекса Mn3-BF_4 в присутствии различных количеств HBF_4 (СУ-электрод, CH_3CN , $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$, $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, 200 мВ/с , потенциалы отн. Fc/Fc^+).

Т.о., **Mn1** как медиаторный катализатор уступает **Mn6** в отношении скорости финальной стадии и, следовательно, в производительности. Но, с другой стороны, процесс идет при более положительном потенциале катода и энергетический выигрыш в случае **Mn1** заметно выше ($2,24 - 0,93 = 1,31$ В), чем для **Mn6** (0,46 В).

III.4.2.2. Электрохимическое исследование $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}\text{HPh}$

На ЦВА-грамме комплекса **Re4** в CH_2Cl_2 наблюдается необратимый пик окисления **П7** при +0.24 В (рис. III.43), а на ЦВА-грамме его протонированной формы $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4$ (**Re16-BF4**) наблюдается необратимый даже при скорости развертки потенциалов 100 В/с пик одноэлектронного восстановления **П8** при -1.51 В (рис. III.43) и пик окисления **П7** при +0.24 В, аналогичный наблюдаемому для винилиденового комплекса **Re4**.

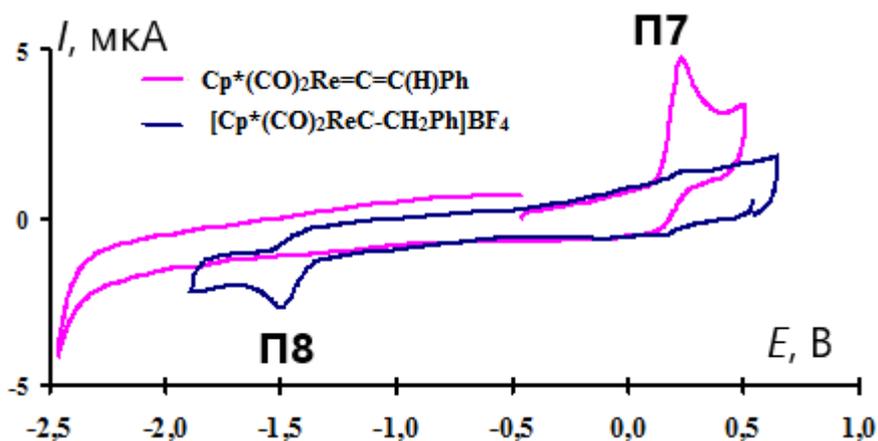


Рис. III.43 – ЦВА комплексов **Re4** (розовый) и **Re16-BF4** (синий) (СУ-электрод, CH_2Cl_2 , 0.1 М Bu_4NPF_6 , 1×10^{-3} М, 200 мВ/с, потенциалы отн. Fc/Fc^+).

При добавлении избытка кислоты интенсивность катодного пика **П8** при -1,51 В резко увеличивается и практически полностью исчезает пик окисления **П7** винилиденового комплекса **Re4** вследствие его быстрого протонирования (рис. III.44). Резкое увеличение катодного пика **П8** объясняется протеканием каталитического процесса восстановления протона (каталитический ток) по аналогии с описанными выше наблюдениями для **Mn1** и **Mn6**.

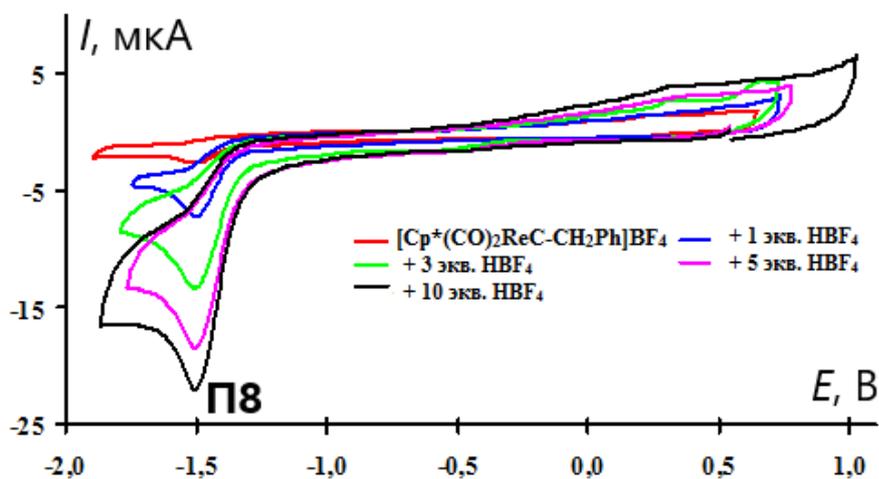


Рис. III.44 – ЦВА комплекса **Re16-BF₄** в присутствии различных количеств HBF₄ (СУ-электрод, CH₂Cl₂, 0.1 М Bu₄NPF₆, 1×10⁻³ М, 200 мВ/с, потенциалы отн. Fc/Fc⁺).

Каталитический цикл восстановления протона для **Re4** описывается схемой III.71.

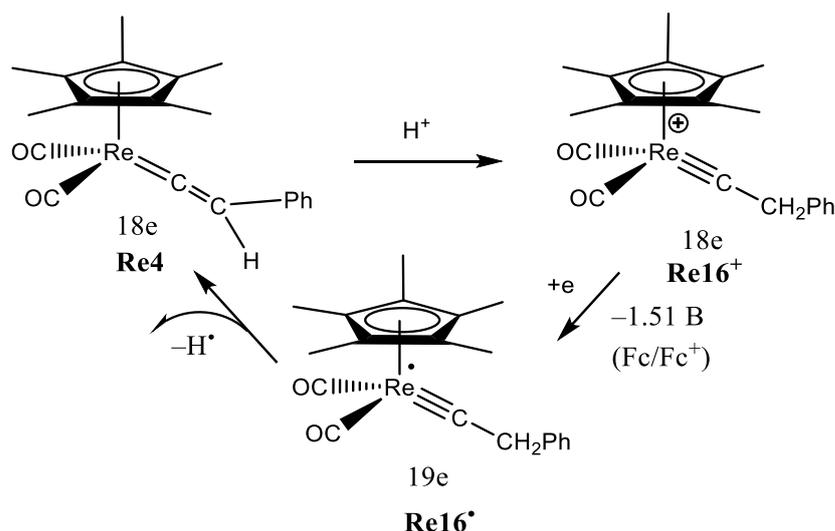


Схема III.71 – Каталитический цикл восстановления протона комплексом **Re4**.

Значение рабочего потенциала комплекса Cp*(CO)₂Re=C=CHPh (**Re4**) (-1,51 В отн. Fc/Fc⁺ в CH₂Cl₂) является на 0,27 В более положительным, чем для винилиденового комплекса марганца Cp(CO)(PPh₃)Mn=C=CHPh (**Mn6**) (-1,78 В отн. Fc/Fc⁺ в CH₂Cl₂), но более отрицательным (на 0,58 В), чем рабочий потенциал алленилиденового комплекса Cp(CO)₂Mn=C=C=CPh₂ (**Mn1**) (-0,93 В отн. Fc/Fc⁺ в CH₂Cl₂). Относительное увеличение каталитических токов в случае комплекса Cp*(CO)₂Re=C=CHPh (**Re4**) больше, чем в случае обоих ранее описанных марганцевых комплексов **Mn1** и **Mn6**. Таким образом, катализ восстановления протона комплексом **Re4** происходит с большей активностью, чем в случае **Mn1** и

Mn6, но при существенно (0,58 В) более отрицательном потенциале, чем в случае алленилиденового комплекса **Mn1**. Значения потенциала, при котором осуществляется каталитическое восстановление протона в CH_2Cl_2 (-1,51 В) близко к потенциалам карбонилдителилатных комплексов железа (-1,4÷-1,7 В) [242–245244], однако уступает лучшим примерам подобных катализаторов (-1,13 В) [245]. Т.о., на примере **Re4** нами показано, что кумулиенилиденовые комплексы металлов третьего переходного периода также могут быть эффективными катализаторами процессов электрохимического восстановления протонов.

III.4.2.3. Электрохимическое исследование фенилацетиленовых комплексов железа

Приведенные в литературной ставке III.4.1 материалы дают основания полагать, что и σ -этинильные комплексы переходных металлов могут участвовать в процессах катализа электрохимического восстановления протонов, поскольку их протонированные формы, т.е. катионные винилиденовые комплексы, восстанавливаются с выделением радикала водорода и регенерацией исходного σ -этинильного комплекса. Это предположение проверено нами в настоящей работе на примере σ -этинильных комплексов железа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe1**) и $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe2**).

На ЦВА-грамме комплекса **Fe1** в растворе CH_2Cl_2 наблюдаются пик необратимого одноэлектронного окисления при потенциале +0.66 В и пик восстановления при -1,47 В. В присутствии кислоты комплекс **Fe1** мгновенно димеризуется (за счет протонирования и последующего [2+2] циклоприсоединения продукта протонирования к исходному **Fe1**) в циклобутениевый катион $\{[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2(\text{C}_4\text{Ph}_2\text{H})\}\text{BF}_4$ (**Fe5**) (схема III.72) [100]. При добавлении кислоты не наблюдается каталитического тока восстановления циклобутениевого катиона **Fe5**. Т.о., **Fe1** не способен катализировать восстановление протона, поскольку первичный продукт протонирования, винилиденовый катион $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]^+$, испытывает быстрые вторичные превращения в **Fe5** и тем самым выводится из сферы каталитического цикла.

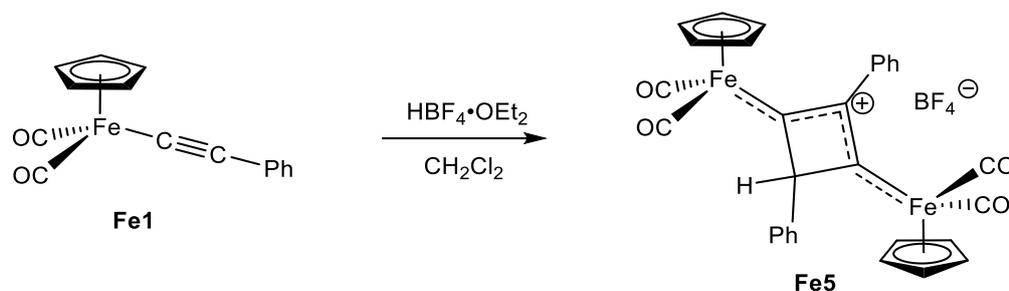


Схема III.72 – Димеризация σ -этинильного комплекса **Fe1**.

Чтобы получить в ходе протонирования более устойчивый винилиденовый катион, мы перешли от **Fe1** к более электронобогатому фосфиносодержащему комплексу $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe2**). Соответствующий катионный винилиденовый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]\text{BF}_4$ (**Fe6-BF₄**) описан Davison в работе [251]. На ЦВА-грамме **Fe2** наблюдаются два необратимых одноэлектронных пика окисления при +0,19 В (**П9**) и +1,06 В (**П10**) (рис. III.45). При обратном сканировании потенциала появляется пик восстановления при – 1,07 В (**П11**).

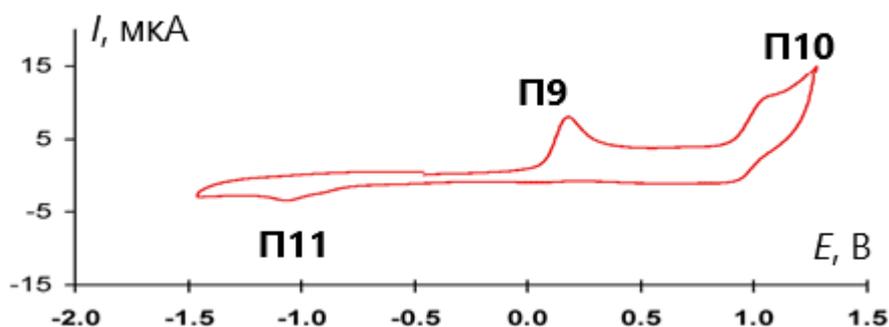


Рис. III.45 – ЦВА комплекса $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe2**) (СУ-электрод, CH_2Cl_2 , 0.1 М Bu_4NPF_6 , 1×10^{-3} М, 200 мВ/с, потенциалы отн. Fc/Fc^+).

При добавлении одного эквивалента HBF_4 наблюдается одноэлектронный пик восстановления **П12** при –1,32 В (рис III.46) образующегося катионного винилиденового комплекса **Fe6-BF₄** (этот пик полностью необратим даже при скорости развертки потенциалов 100 В/с). С увеличением количества кислоты токи восстановления винилиденового катиона становятся каталитическими и существенно возрастают, а пики окисления исходного σ -алкинильного комплекса **Fe2** не наблюдаются из-за быстрого протонирования **Fe2** в **Fe6⁺**.

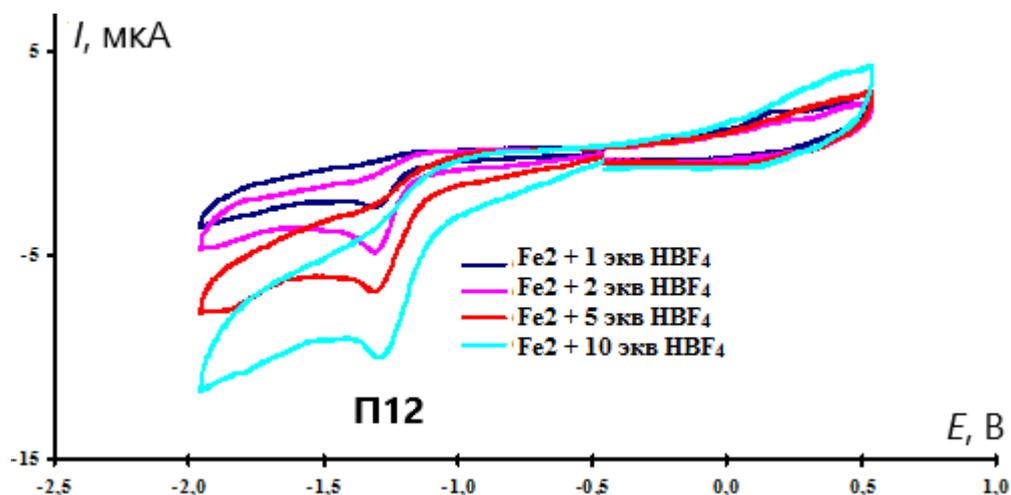


Рис. III.46 – ЦВА комплекса **Fe2** в присутствии HBF_4 (СУ-электрод, CH_2Cl_2 , $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$, $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, 200 мВ/с , потенциалы отн. Fc/Fc^+).

Данные наблюдения можно объяснить протеканием следующего каталитического процесса (схема III.73).

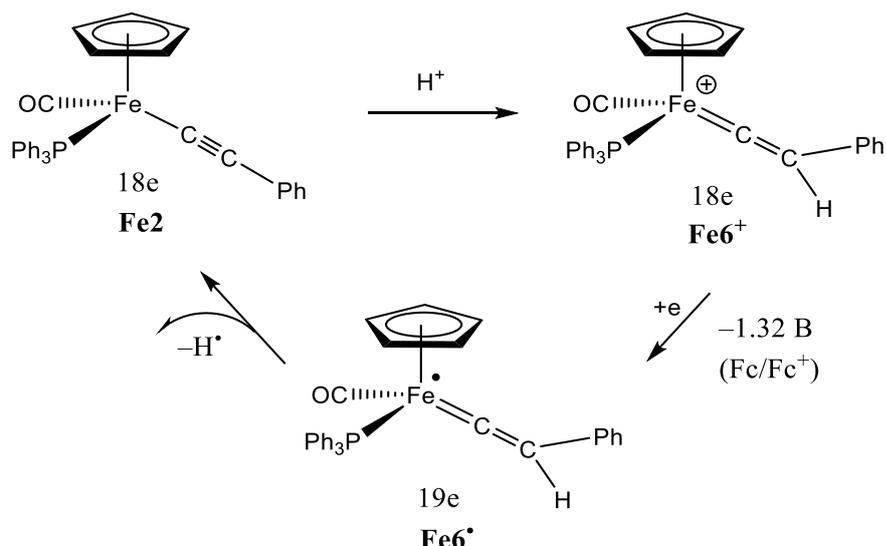


Схема III.73 – Каталитический цикл восстановления протона комплексом **Fe2**.

Значение рабочего потенциала восстановления комплекса $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe2**) ($-1,32 \text{ В}$ отн. Fc/Fc^+ в CH_2Cl_2) более положительное, чем для рениевого винилиденового комплекса $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**Re4**) ($-1,51 \text{ В}$ отн. Fc/Fc^+ в CH_2Cl_2) и винилиденового комплекса марганца $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**Mn6**) ($-1,78 \text{ В}$ отн. Fc/Fc^+ в CH_2Cl_2). Но по сравнению со значением рабочего потенциала алленилиденового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**) ($-0,93 \text{ В}$ отн. Fc/Fc^+ в CH_2Cl_2) это значение имеет более отрицательную величину.

Значения же каталитических токов в случае алкинильного комплекса железа $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe2**) немного выше этих величин для алленилиденового комплекса марганца $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**), но меньшие, чем в случае комплекса $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**Re4**) и марганцевого комплекса $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**Mn6**), т.е. можно сказать, что катализ восстановления протона комплексом $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe2**) происходит с меньшей активностью, чем в случае винилиденовых комплексов **Re4** и **Mn6**, но при более положительном потенциале.

III.4.2.4. Электрохимические исследования $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{NR}$

Описанное выше исследование металлокумуленовых комплексов и σ -этинильных соединений как катализаторов ЭВП было распространено нами на изонитрильные комплексы марганца **Mn60** и **Mn61**. Предполагалось протекание катализа по схеме III.74:

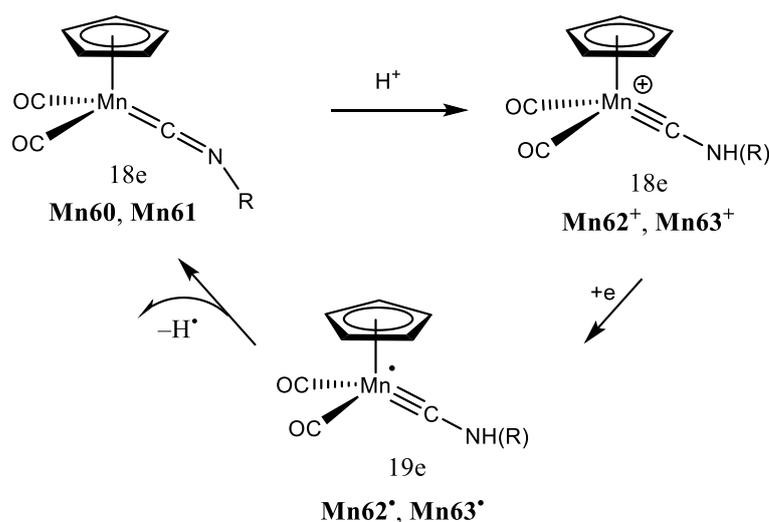


Схема III.74 – Возможный каталитический цикл восстановления протона изонитрильными комплексами **Mn60** и **Mn61**.

Как уже отмечалось выше, одним из условий для протекания эффективного катализа в русле схемы III.74 является быстрое протонирование катализатора в масштабе времени ЦВА. Мы нашли, что протонирование **Mn60** и **Mn61** (CH_2Cl_2 , $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, 20°C) протекает медленно и для детектирования методом ИК-спектроскопии заметного количества протонированных форм требуется использовать заметный избыток кислоты (15-20 экв.). Но и в таких условиях

протонирование неполное и равновесие смещено в сторону исходных комплексов (схема III.75).

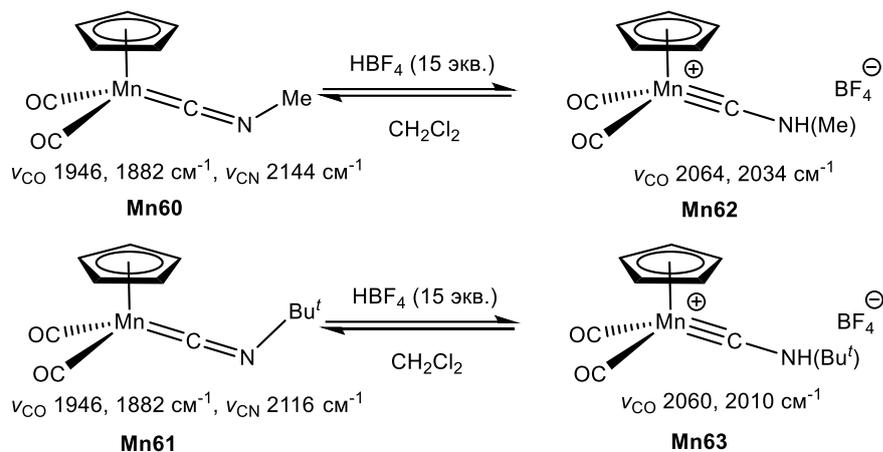


Схема III.75 – Протонирование изонитрильных комплексов **Mn60** и **Mn61**.

Мы попытались выделить аминокарбиновые катионы **Mn62** и **Mn63** осаждением петролейным эфиром с последующим промыванием осадка эфиром, чтобы избавиться от избытка кислоты. Попытка не удалась, так как эфир депротонирует получающиеся аминокарбиновые комплексы.

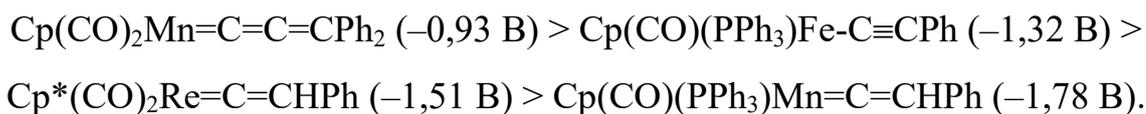
Недостаточная скорость протонирования привела к тому, что характер ЦВА (CH_2Cl_2 , 20°C) **Mn60** и **Mn61** не меняется: при добавлении кислоты ($\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$) в условиях ЦВА образования протонированных форм для этих комплексов не обнаружено. Комплексы **Mn60** и **Mn61** оказались не активны в катализе электрохимического восстановления протона. Для активирования необходима модификация лигандного окружения атома марганца (замена CO на фосфины, переход от Cr к Cr^* производным), но такое изучение не входило в список задач этого исследования.

III.4.2.5. Сравнительный анализ эффективности комплексов Mn, Fe и Re как катализаторов электрохимического восстановления протона.

Полученные в настоящей работе данные ЦВА дают возможность сравнить эффективность синтезированных нами комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**), $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**Mn6**), $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**Re4**) и $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}=\text{C}=\text{CPh}$ (**Fe2**). Для оценки их эффективности как катализаторов мы учитывали следующие параметры: 1) потенциал восстановления протонированной формы

катализатора; 2) необратимость восстановления протонированной формы катализатора; 3) величина каталитического тока.

Сольватированный протон в органических растворителях восстанавливается при существенно более отрицательных потенциалах, чем протонированные формы катализаторов (ПФК). В дихлорметане сольватированный протон восстанавливается примерно при $-2,24$ В (отн. Fc/Fc^+). В присутствии катализатора восстановлению подвергается уже не протон, а ПФК. Различие между потенциалами восстановления протона и ПФК можно использовать в качестве оценки энергетической выгоды каталитического ЭВП. Чем больше это различие (т.е. чем менее отрицательным является потенциал восстановления ПФК, тем больше выигрыш в энергии. В этом отношении исследованные комплексы можно расположить в следующий ряд:



Наконец, существенное значение имеют величины каталитических токов пиков восстановления протонированных форм катализаторов. Чем больше каталитический ток в расчете на 1 экв. кислоты, тем больше каталитических циклов реализуется в единицу времени. Соответствующие данные приведены в таблице III.4. В этом отношении обсуждаемые комплексы могут быть расположены в следующий ряд: $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh} > \text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh} > \text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh} > \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$. Не удивительно, что каталитические токи выше для винилиденовых комплексов, поскольку в восстановленных протонированных формах они содержат две $\text{C}_\beta\text{-H}$ связи, а не одну, как в случае дифенилалленилиденового **Mn1** и фенилэтинильного **Fe2** комплексов.

Таблица III.4. Изменение величин каталитического тока в зависимости от количества добавленной кислоты

HBF ₄ , экв.	Изменение величин каталитического тока отн. количества добавленной кислоты, в %			
	Mn3-BF ₄	Fe6-BF ₄	Mn31-BF ₄	Re16-BF ₄
1	145	-	182	440
2	-	210	-	-

3	162	-	273	790
5	182	265	315	1085
10	-	370	465	1345

При рассмотрении всех параметров видно, что из исследованных комплексов наилучшей активностью обладает винилиденный комплекс рения $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**Re4**).

Т.о., в настоящей работе продемонстрирована концепция каталитического электрохимического восстановления протона до водорода путем активации C–H (а не M–H) связи на примере дифенилаллиденидного комплекса марганца **Mn1**, винилиденных комплексов марганца **Mn6** и рения **Re4**, а также σ -алкинильного комплекса железа **Fe2**. Полученные данные указывают на то, что путем варьирования лигандного окружения и природы металла в указанных σ, π -комплексах можно изменять эффективность катализатора и возможен направленный синтез наиболее активных катализаторов.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общие замечания

Все работы проводились в инертной атмосфере (Ar) с использованием техники Шленка. Коммерчески доступный аргон (99,9%) дополнительно очищался от следов кислорода и воды последовательным пропусканием через колонны с Ni/Cr катализатором и молекулярные сита 4 Å. Фотохимические процедуры выполняли с использованием кварцевого реактора внутреннего погружения и ртутной лампы ДРЛ-125, ДРЛ-250 либо с использованием колбы Шленка с рубашкой для водяного охлаждения и ртутной лампы ДРЛ-400. В качестве охлаждающей жидкости для проведения низкотемпературных экспериментов использовали смесь изопропанола с сухим льдом. Коммерчески доступные тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, бензол, толуол перегоняли над бензофенонкетилем натрия в атмосфере аргона непосредственно перед использованием. Насыщенные углеводороды (гексан, петролейный эфир) и триэтиламин были перегнаны над CaH₂, в некоторых случаях гексан дополнительно перегоняли над натрием. Хлористый метилен очищали перегонкой над CaH₂. Фенилацетилен перегоняли в вакууме (54°C/30 мм. рт. ст.).

Спектры ЯМР ¹H, ³¹P, ¹¹B, ¹⁹F, и ¹³C регистрировали на спектрометрах “Bruker Avance-600” (150.93 МГц для ¹³C), “Bruker Avance-400” (400.1 МГц для ¹H, 161.98 МГц для ³¹P, 376.50 МГц для ¹⁹F, 128.38 МГц для ¹¹B и 100.58 МГц для ¹³C) и “Bruker Avance-300” (300.1 МГц для ¹H и 121.5 МГц для ³¹P) с использованием остаточных сигналов дейтерорастворителя в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры снимали в кюветах из CaF₂ на ИК-спектрометрах Specord M80 (Carl Zeiss, Jena), Bruker Tensor 37 и Bruker Vertex, данные приведены в обратных сантиметрах (см⁻¹). Элементный анализ выполняли с использованием автоматического CHN анализатора Carlo Erba 1106 и рентгенофлуоресцентного спектрометра VRA-30 (Carl Zeiss, Jena) в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН, а также в Лаборатории координационной химии (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Тулуза, Франции) и Институте химии природных веществ (Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS,

Gif-sur-Yvette, Франция). Масс-спектры электронного удара (70 эВ, 150 °С) получены на спектрометрах Finnegan MAT SSQ 710 и Kratos MS 890. Масс-спектры с ионизацией электроспреем снимали на спектрометрах Shimadzu LCMS-2020 и Xevo G2 QToF (Waters).

PMe_3 был получен в виде эфирного раствора по методике [252], концентрацию раствора определяли по массе осадка Me_4PI после обработки избытком йодистого метила. Третичные фосфины PPh_2Me и PPhMe_2 получали соответственно из PPh_2Cl и PPhCl_2 и йодистого метилмагния, как описано в [253], перегоняли в вакууме и хранили в атмосфере аргона в морозильной камере до использования. Ph_3P производства СССР перекристаллизовывали из диэтилового эфира и высушивали в вакууме. Дифенилфосфин получали взаимодействием трифенилфосфина с металлическим литием и последующим гидролизом по методике [254]. Дициклогексилфосфин приобретали у компании Acros и хранили в запаянной ампуле.

Дифосфины $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$, $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, кислоты $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, CF_3COOH , комплекс борана $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$, йодистый метил, фосфиты $\text{P}(\text{OMe})_3$ и $\text{P}(\text{OPh})_3$, хлорфосфины PPh_2Cl и PPhCl_2 приобретали у компании Aldrich и использовали без дополнительной очистки. $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OCOCF}_3$, ацетилхлорид, раствор BuLi в гексане, раствор MeLi в диэтиловом эфире, раствор PhLi в дибутиловом эфире, раствор BCl_3 в гексане, раствор PMe_3 в толуоле, триметилхлорсилан, тетраметилэтилендиамин, бензофенон, ацетофенон приобретали у компании Acros и использовали без дополнительной очистки, периодически проверяя титр литийорганических соединений по соответствующим методикам. Коммерчески доступный силикагель (70-230 mesh, 60 Å, Aldrich Chemical Co) непосредственно перед использованием несколько раз вакуумировали и насыщали аргоном.

Фосфиты $\text{P}(\text{OEt})_3$ и $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ получали из трихлорида фосфора и соответствующего абсолютного спирта (этанола или изопропанола) в присутствии диэтиланилина по методике [255]. Диэтил фенилфосфонит $\text{PhP}(\text{OEt})_2$ получали взаимодействием PhPCl_2 с этанолом в присутствии триэтиламина по методике [256]. Этил дифенилфосфинит $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$ получали из Ph_2PCl по методике [257].

Ди(пентафторфенил)фосфиноксид $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$ [179], дифенилфосфиноксид HP(O)Ph_2 [258], дифенилфосфинсульфид HP(S)Ph_2 [259] и диэтилфосфит HP(O)(OEt)_2 [260] синтезировали по литературным методикам. Диэтилфосфит после длительного хранения перегоняли в вакууме над CaH_2 . Трихлорид фосфора PCl_3 перегоняли при атмосферном давлении в атмосфере аргона.

Кислоту Брукхарта $\text{H(OEt)}_2^+[\text{B(C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4]^-$ получали по методике [261] и высушивали в вакууме. Данные ЯМР соответствуют формуле указанной кислоты. ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 25 °С, δ , м.д.): 1.26 (т, 12H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.09$ Гц, CH_3), 3.73 (квар., 8H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.09$ Гц, CH_2), 7.57 (уш.с, 4H, $H_{\text{параArF}}$), 7.73 (уш.м, 8H, $H_{\text{ортоArF}}$), 11.09 (уш.с, 1H, H^+). ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 25 °С, δ , м.д.): -6.63 (с, 1В). ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 25 °С, δ , м.д.): -62.88 (с, 24F).

Тетрафторборат триэтилоксония $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ получали из $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и эпихлоргидрина по методике [262]. По аналогии с методикой получения безводного CoCl_2 [263] $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обезвоживали кипячением с тионилхлоридом в течение нескольких часов и последующей отгонкой тионилхлорида вначале на водяной бане, а затем в вакууме.

Дициклопентадиен (Реахим, СССР) перед использованием перегоняли в вакууме водоструйного насоса или при атмосферном давлении в том случае, когда было необходимо получить циклопентадиен ретро-реакцией Дильса-Альдера. Пентаметилциклопентадиен синтезировали двумя способами: в первом способе [264] исходным соединением служил диэтилкетон, а во втором способе [265] – 2-бромбутен-2. В работе использовали CrMn(CO)_3 производства Редкинского опытнохимического завода (СССР), который перекристаллизовывали из гексана и высушивали в вакууме масляного насоса. $\text{Cr}^*\text{Mn(CO)}_3$ получали из $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и пентаметилциклопентадиена по методике [266]. CrRe(CO)_3 [267] и $\text{Cr}^*\text{Re(CO)}_3$ [268] получали из $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ и соответственно циклопентадиена и пентаметилциклопентадиена по литературным методикам. Карбеновые комплексы $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}=\text{C(OEt)-R}$ (**Mn33a-b**) ($\text{R} = \text{Me}$ (а), Ph (б), Tol (в)) [212, 269] и $\text{Cr(CO)}_2\text{Re}=\text{C(OEt)-CH}_3$ [270] получали по методу Фишера: вначале реакцией ЦТМ или ЦТР с соответствующим литийорганическим

соединением (MeLi, PhLi, TolLi) получали ацилатный комплекс $\text{Li}^+[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}(\text{O})-\text{R}]$ [271], который затем обрабатывали тетрафторборатом триэтилоксония с образованием соответствующего карбенового комплекса. Фенилвинил(этокси)карбеновые комплексы марганца и рения $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{OEt})-(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) получали по методике получения метилциклопентадиенильного аналога $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})-(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ [272]: первоначальным депротонированием $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})-\text{CH}_3$ бутиллитием до анионного комплекса $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}_2^-]\text{Li}^+$ и последующей его реакцией с бензальдегидом. Метилкарбиновый $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{Ph}]\text{BCl}_4$ (**Mn34a-BCl₄**) [233] и фенилкарбиновый комплексы $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{Ph}]\text{BCl}_4$ (**Mn346-BCl₄**) [273] получали из соответствующих карбеновых предшественников **Mn33a,б** по литературным методикам. Устойчивый фенилкарбиновый комплекс $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{Ph}]\text{BPh}_4$ (**Mn346-BPh₄**) получали из **Mn346-BCl₄** по методу Люгана [80]. $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$ получали облучением димера $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ видимым светом в хлороформе по литературной методике [274].

1,1-Дифенил и 1-фенилпропаргиловые спирты получали взаимодействием бензофенона или бензальдегида с моноацетилидом лития $\text{HC}\equiv\text{CLi}$, который получали взаимодействием ацетилена с бутиллитием в ТГФ при температуре -78°C [275]. Бензальдегид перед использованием перегоняли в вакууме водоструйного насоса. Триметилсилиловые эфиры указанных пропиолов получали, как описано ниже.

Синтез 1-фенил-1-триметилсилокси-пропина-2. В 100-мл двухгорлую колбу с краном, снабженную обратным холодильником, поместили 2,64 г (20 ммоль) фенилэтинилкарбинола и добавили 15 мл абсолютного бензола, а затем 3,5 мл (2,541 г, $d_{25} = 0,726$ г/мл, 25,1 ммоль) триэтиламина. К раствору прибавляли по каплям 2,9 мл (2,4824 г, $d_{25} = 0,856$ г/мл, 22,8 ммоль) Me_3SiCl и нагревали при 50°C при перемешивании. За ходом реакции наблюдали по появлению полос колебаний CH_3 -групп и уменьшению полосы колебаний OH -группы в ИК-спектрах, а также методом ГЖХ. Максимальная конверсия достигалась за 3 ч. Смесь фильтровали, отделяясь от аммонийной соли Et_3NHCl . Фильтрат

упаривали, и остаток медленно перегоняли в вакууме водоструйного насоса, собирая фракцию 105 °С/8 мм. рт. ст. Получено 2,86 г (70%) указанного триметилсилил пропаргилового эфира $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OSiMe}_3)\text{Ph}$. Согласно ГЖХ продукт содержали небольшое количество исходного пропинола. Для более полного отделения продукт несколько раз пересаждали из гексана при температуре -20 °С. (Попытка провести разделение смеси хроматографией не приводит к успеху, так как на колонке с силикагелем происходит отщепление триметилсилильной группы с регенерацией исходного спирта). После указанной очистки выход составил 2,65 г (65%). Чистоту продукта контролировали методом ГЖХ. ИК-спектр (ν/cm^{-1}): 3288 (с., $\equiv\text{C-H}$), 2960 и 2900 (с., C-H в $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 2118 (сл., $\text{C}\equiv\text{C}$).

1,1-дифенил-1-триметилсилокси-пропин-2 синтезировали по аналогии с предыдущим синтезом из 4,16 г (20,3 моль) дифенилэтинилкарбинола, 5,6 мл (4,0656 г, 40,2 ммоль) триэтиламина, 20 мл абсолютного бензола и 5,6 мл (4,7936 г, 44,1 ммоль) триметилсилилхлорида. После нагревания при температуре 50 °С в течение 24 ч, фильтрования и перегонки в вакууме масляного насоса получено 2,81 г (50%) целевого продукта в виде маслообразной жидкости, т.кип. 145 °С/1 мм. рт. ст. Чистоту продукта контролировали методом ГЖХ. ИК-спектр (ν/cm^{-1}): 3300(с., $\equiv\text{C-H}$), 2960 и 2900 (с., C-H в $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 2116 (сл., $\text{C}\equiv\text{C}$).

IV.1. Синтез исходных комплексов

IV.1.1. Синтез алленилиденовых комплексов марганца

Синтез дифенилалленилиден(дикарбонил)(η^5 -циклопентадиенил)марганца

$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**)

В фотохимический реактор помещали 2,04 г (10 ммоль) ЦТМ и 150 мл абсолютного ТГФ. Полученный раствор цимантрена облучали 1,5 ч УФ-светом (лампа ДРЛ-125) при температуре -20 °С и интенсивном перемешивании в атмосфере аргона. В ходе облучения полосы исходного ЦТМ ν_{CO} 2022 и 1934 cm^{-1} исчезали, окраска раствора менялась со светло-желтой на ярко-красную и в ИК-спектре появлялись полосы ν_{CO} 1930 и 1850 cm^{-1} , соответствующие тетрагидрофурановому комплексу $\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{ТГФ})$. После этого добавляли

5,52 г (19,7 ммоль) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{Ph}_2$. Смесь концентрировали на 2/3 упариванием растворителя в вакууме водоструйного насоса. После перемешивания на протяжении ночи окраска раствора стала темно-коричневой и в ИК-спектре появлялись полосы ν_{CO} 1964, 1900 и $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 1840 cm^{-1} , соответствующие π -алкиновому комплексу $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2-\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{Ph}_2\}$. Полученный раствор нагревали на масляной бане (50°C) в присутствии уротропина в течение 3 ч, в ходе чего окраска раствора изменялась с коричневой на красно-коричневую, при этом в ИК-спектре полосы π -алкинового комплекса исчезали и появлялись полосы винилиденового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{Ph}_2$ (ν_{CO} 1996 cm^{-1} , вторая полоса в области 1940 cm^{-1} перекрывалась с полосами побочных металлокарбонильных продуктов), алленилиденового комплекса (ν_{CO} 1988 cm^{-1} , вторая полоса тоже сливалась с другими полосами). Смесь упаривали досуха, остаток экстрагировали диэтиловым эфиром (2 × 50 мл) и фильтровали на стеклянном фильтре. Фильтрат охлаждали до -70°C, добавляли 2,07 мл $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (2,44 г, $d_{25} = 1,18$ г/мл, 15,1 ммоль, $M = 161,935$ г/моль) и перемешивали в течение ~1 ч, постепенно отогревая смесь до 0 °C. Полученный оранжевый осадок карбинового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4$ (**Mn3-BF4**) отфильтровывали, промывали на стеклянном фильтре охлажденным эфиром (3 × 20 мл) и растворяли в CH_2Cl_2 (10 мл), охлажденном до -70 °C. К охлажденному раствору прибавляли по каплям 2,09 мл (1,517 г, $d_{25} = 0,726$ г/моль, 15 ммоль) Et_3N . После добавления первых капель триэтиламина сразу же наблюдается появление интенсивной фиолетовой окраски алленилиденового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**). Раствор упаривают досуха и несколько раз экстрагируют продукт диэтиловым эфиром путем передавливания экстракта под током аргона через канюлю с бумажным фильтром на конце в другую колбу Шленка, до тех пор пока экстракт не перестанет окрашиваться в фиолетовый цвет. Тем самым происходит отделение от осадка $[\text{Et}_3\text{NH}]^+\text{Cl}^-$. Эфирный раствор упаривали досуха, остаток растворяли в минимальном количестве гексана и кристаллизовали. Получено 1,06 г (29%) комплекса **Mn1**. ИК-спектр (гексан, ν/cm^{-1}): 1994 (с., CO), 1940 (с., CO), 1908 (сл., C=C=C). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C, δ ,

м.д.): 4.69 (с, 5 H, Cp), 7.23-7.93 (м, 10 H, Ph). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 89.59 (Cp), 128.53, 129.04 ($\text{C}_{\text{пара}}$, $\text{C}_{\text{мета}}$ Ph), 129.96 ($\text{C}_{\text{орто}}$ Ph), 140.62 ($=\text{C}_\beta=$), 142.61 (C_{unco} Ph), 225.59 ($=\text{C}_\gamma\text{Ph}_2$), 230.21 (Mn–CO), 308.44 (Mn= $\text{C}_\alpha=$). Масс-спектр (m/z): 366 (M), 310 (M – 2 CO), 190 (M – $\text{CpMn}(\text{CO})_2$), 120 (CpMn). Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{MnO}_2$, %: C, 72.14; H, 4.13; Mn, 14.99. Найдено, %: C, 71.77; H, 4.35; Mn, 14.83.

Синтез фенилалленилиден(дикарбонил)(η^5 -циклопентадиенил)марганца
 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn2**)

К охлажденному до -70°C раствору 145,6 мг (0,45 ммоль) этоксистирилкарбенового комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ в гексане добавляли по каплям 1,13 мл (1,12 ммоль) 1 М раствора BCl_3 в гексане. После чего раствор посветлел и наблюдалось выпадение оранжевого осадка фенилвинилкарбинового комплекса $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]\text{BCl}_4^-$. Смесь перемешивали при -70°C в течение ~ 3 ч. Затем добавляли по каплям 1,5 мл (1,089 г, 10,76 ммоль) Et_3N , в результате чего раствор темнел и в итоге приобретал светло-коричневую окраску, при этом в ИК-спектре наблюдались полосы \square_{CO} 1994, 1940, $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ 1904 cm^{-1} , соответствующие алленилиденному комплексу $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn2**). По достижении -20°C добавляли дегазированную воду и перемешивали смесь 20 мин. Водный слой отделяли, а органической промывали два раза водой и высушивали над MgSO_4 . Продукт **Mn2** использовали на следующих стадиях в виде гексанового раствора (в реакции с дифенилметилфосфином) без выделения, т.к. при упаривании гексана в ИК-спектре наблюдалось исчезновение полос алленилиденного комплекса **Mn2** и появление полос неидентифицированного продукта с полосами поглощения 1980 и 1920 cm^{-1} .

Синтез тетрафторбората дифенилвинилкарбин(дикарбонил)(η^5 -циклопентадиенил)марганца $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn3-BF4**) [144]

К охлажденному до -20°C раствору 366 мг (1 ммоль) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**) в эфире добавляли 210 мкл (248 мг, 1,53 ммоль) $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$. Выпавший оранжевый осадок отфильтровали, промыли три раза охлажденным эфиром и

высушивали в вакууме. Получено 340 мг (75%) комплекса **Mn8** в виде оранжевого порошка. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 2080 (с., CO), 2038 (с., CO), 1630 (ср., C=C); (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 2072 (с., CO), 2020 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): 5.43 (с, 5 H, Cp), 6.52 (с, 1 H, =CH-), 7.0–8.0 (м, 10 H, Ph). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): 90.57 (C_5H_5), 125.54, 127.33 ($\text{C}_{\text{пара}}$, $\text{C}_{\text{мета}}$ Ph), 129.11 ($\text{C}_{\text{орто}}$ Ph), 132.80 ($-\text{C}_\beta\text{H}=\text{C}$), 134.42 (C_{unco} Ph), 175.8 ($=\text{C}_\gamma\text{Ph}_2$), 212.6 (Mn–CO), 354.5 ($\text{Mn}\equiv\text{C}_\alpha$). Масс-спектр (m/z): 367 (M), 339 (M – CO), 311 (M – 2 CO), 191 (M – $\text{CpMn}(\text{CO})_2$), 166 (CPh_2), 120 (CpMn), 77 (Ph), 55 (Mn).

IV.1.2. Синтез фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения

Синтез фенилвинилиден(дикарбонил)(η^5 -циклопентадиенил)марганца

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4**). Способ 1 (из фенилацетиленa и ЦТМ)

В фотохимический реактор помещали 4,08 г (20 ммоль) ЦТМ и 250 мл абсолютного ТГФ. Полученный раствор облучали УФ-светом в течение 2 ч, поддерживая температуру в диапазоне от -40 до -20°C , при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона. В ходе реакции полосы исходного ЦТМ (ν_{CO} 2022, 1934 cm^{-1}) исчезали, раствор менял окраску со светло-желтой на ярко-красную и появлялись полосы тетрагидрофуранового комплекса $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{ТГФ})$ (ν_{CO} 1930, 1850 cm^{-1}). Увеличение времени облучения не увеличивало степень конверсии ЦТМ, а приводило лишь к его разложению. По завершении облучения к охлажденной до -20°C смеси добавляли 4,08 мл (3,79 г, 37,2 ммоль) фенилацетиленa и оставляли отогреваться до комнатной температуры в течение ~ 1 ч. При этом раствор менял окраску с ярко-красной на красно-коричневую, в ИК-спектре исчезали полосы $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{ТГФ})$ и появлялись полосы π -алкинового комплекса $\text{CpMn}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH}\}$ (ν_{CO} 1964, 1900, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 1840 cm^{-1}). Раствор из фотохимического реактора передавливали током аргоном через канюлю в двугорлую колбу вместимостью 500 мл и добавляли 100–150 мг уротропина в качестве катализатора ацетилен-винилиденовой перегруппировки (АВП). Выдерживание реакционной смеси при 50°C в течение ~ 4 ч согласно ИК-спектрам приводило к полной конверсии π -алкинового комплекса в

винилиденный комплекс **Mn4** (ν_{CO} 2008, 1954, $\nu_{\text{C=C}}$ 1622–1596 cm^{-1}). Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Полученный красный маслянистый остаток экстрагировали петролейным эфиром и очищали хроматографией на силикагеле (40 × 3 см). Элюировали петролейным эфиром первую бесцветную фракцию с остатками фенилацетилена, затем последовательно элюировали желтую фракцию с непрореагировавшим ЦТМ (0,7 г, 17% от первоначального количества), красную фракцию с продуктом **Mn4**, из которой после упаривания растворителя и перекристаллизации из охлажденного до -20°C гексанового раствора получали 2,34 г (42,1%) комплекса **Mn4** в виде темно-красных кристаллов. Смесь петролейный эфир–бензол (1 : 1) элюировали фиолетовую фракцию, содержащую 250 мг (~2,8%) мостикового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})$. Комплекс **Mn4**: ИК-спектр (гексан, ν , cm^{-1}): 2008 (с., CO), 1954 (с., CO), 1622 (ср., Mn=C=C), 1596 (ср., C=C Ph). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 5.27 (с, 5 H, Cr), 6.91 (с, 1 H, =CHPh), 7.0–7.4 (м, 5 H, Ph).

Способ 2 (из бензиллития и ЦТМ). 1) Синтез $\text{PhCH}_2\text{Li}\cdot 2\text{TMЭДА}$

В колбу Шленка на 50 мл помещали 20 мл свежеперегнанного толуола и прибавляли 1,5 мл (10 ммоль) ТМЭДА. К полученному раствору шприцом добавляли по каплям 6,25 мл (10 ммоль) 1,6 М раствора бутиллития в гексане. Смесь нагревали с обратным холодильником при 80°C в течение 40 мин. Полученный темно-оранжевый раствор охлаждали до комнатной температуры и концентрировали на 4/5. После отгонки растворителя темно-оранжевый маслянистый остаток начинал кристаллизоваться. Полученные кристаллы использовали на следующей стадии.

2) Синтез бензилаццлатного комплекса $\text{Li}^+[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{Ph}]^-$ и его последующая реакция с ацетилхлоридом

Полученные на предыдущей стадии кристаллы комплекса бензиллития с ТМЭДА $\text{PhCH}_2\text{Li}\cdot 2\text{TMЭДА}$ растворяли в 30 мл свежеперегнанного Et_2O и через канюлю прибавляли к раствору 2,04 г (10 ммоль) ЦТМ в 50 мл Et_2O . По мере добавления бензиллития смесь постепенно меняла окраску с желтой на коричневую, через 2 ч наблюдается выпадение желтого осадка. Смесь оставляли

перемешиваться на ночь, после чего упаривали досуха при пониженном давлении. Остаток бензилкарбонилатного комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{Li}\cdot\text{TMЭДА}$ суспендировали в 100 мл дихлорметана, охлаждали до $-60\text{ }^\circ\text{C}$ и к полученной суспензии прибавляли 680 мкл (9,5 ммоль) ацетилхлорида. При этом смесь вначале загустевала из-за обильного образования осадка и раствор над осадком приобретал оранжевую окраску. По данным ИК спектроскопии аликвоты раствора, отогретой в кювете до комнатной температуры и приобретший красную окраску, в смеси содержался винилиденный комплекс (ν_{CO} 2003, 1945 cm^{-1}) и примесное количество ЦТМ (ν_{CO} 2023, 1935 cm^{-1}). После перемешивания на протяжении 10 мин при температуре $-60\text{ }^\circ\text{C}$ добавляли 1,39 мл (10 ммоль) Et_3N и постепенно отогревали смесь до комнатной температуры. По мере отогревания суспензия превращается в гомогенный раствор красного цвета. После чего раствор упаривали досуха и экстрагировали остаток гексаном (~ 100 мл). Гексановую вытяжку передавливали через канюлю с бумажным фильтром на небольшую колонку с силикагелем (1×3 см) для нейтрализации возможных кислотных примесей. При этом также отделялись от белого осадка аммониевой соли, который оставался в реакционной колбе. Фильтрат концентрировали и оставляли на ночь в морозильнике. Выпавшие кристаллы отделяли от маточного раствора и повторно перекристаллизовывали из минимального объема гексана. Выход **Mn4** после двух перекристаллизаций из гексана составил 59% (1,63 г). ИК-спектр (гексан, ν , cm^{-1}): 2008 (с., CO), 1954 (с., CO), 1622 (ср., Mn=C=C), 1596 (ср., C=C Ph). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, δ , м.д.): 5.27 (с, 5 H, Cr), 6.91 (с, 1 H, =CHPh), 7.0–7.4 (м, 5 H, Ph).

Синтез фенилвинилиден(дикарбонил)(η^5 -пентаметилциклопентадиенил)марганца
 $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn5**)

В фотохимический реактор с лампой внутреннего погружения и магнитным якорем перегоняли ~ 150 мл ТГФ, в котором растворяли 2,748 г (10,022 ммоль) $\text{Cr}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$. Снимали ИК-спектр исходного раствора (ν_{CO} 2000 и 1916 cm^{-1}). Облучали смесь в течение 2 ч, поддерживая температуру в диапазоне от -40 до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (сухой лед–этанол), и снимали ИК-спектр. В спектре наблюдались полосы

образовавшегося тетрагидрофуранового комплекса $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{ТГФ})$ и небольшое количество исходного $\text{Cr}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ (согласно интенсивностям ИК-полос конверсия составила $\sim 90\%$). К полученному раствору прибавляли 2,2 мл (2,047 г, $d_{25}=0,93$ г/мл, 20,044 ммоль) фенилацетилена и отогревали смесь до комнатной температуры при перемешивании, после чего перемешивали еще 2 ч при комнатной температуре и снимали ИК-спектр. В ИК-спектре наблюдалось исчезновение полос тетрагидрофуранового комплекса и появление полос π -комплекса (ν_{CO} 1950, 1886, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1816 cm^{-1}). При этом судя по интенсивности полос замена ТГФ на фенилацетилен протекала почти количественно и уже на этом этапе сопровождалась образованием винилиденового продукта **Mn5**. Ацетилен-винилиденовая перегруппировка при комнатной температуре протекала медленно и ускорялась при кипячении, при этом в отсутствие триэтиламина и при кипячении в течение 4 часов перегруппировка прошла только наполовину. При добавлении нескольких капель триэтиламина перегруппировка ускорялась и завершалась после перемешивания на протяжении ночи при 45°C . После упаривания раствора в вакууме водоструйного насоса полученный остаток растворяли в петролейном эфире. В ИК-спектре раствора в металлокарбонильной области наблюдался только винилиденовый комплекс **Mn5**. Раствор отделяли от осадка на плотном фильтре, концентрировали и выдерживали в морозильнике в течение нескольких часов. Выпавший красный кристаллический осадок отделяли от маточника декантацией и повторно перекристаллизовывали из 30 мл петролейного эфира при температуре морозильной камеры на протяжении ночи. После декантации маточного раствора полученные кристаллы **Mn5** (1,737 г) согласно ИК-спектрам содержали только целевой продукт. Из маточника после кристаллизации выделено еще 0,429 г чистого **Mn5**. Общий выход составил 2,166 г (62%). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1982 (с., CO), 1922 (с., CO), 1630 (сл., $\text{Mn}=\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 1.62 (с, 15H, CH_3 Cr^*), 6.59 (с, 1H, $=\text{CH}$), 7.01, 7.23, 7.29 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (МГц, C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 11.04 (CH_3 Cr^*), 100.36 (C_5Me_5), 120.90, 125.23 ($\text{C}_{\text{орто}}$, $\text{C}_{\text{мета}}$ Ph), 124.38 ($\text{C}_{\text{пара}}$ Ph), 128.97 (C_{unco} Ph), 134.46 ($\text{Mn}=\text{C}=\text{C}_\beta$), 228.99 (CO), 377.93

(Mn=C_α). Вычислено для C₂₀H₂₁MnO₂, %: C, 68.97; H, 6.03; Mn, 15.80. Найдено, %: C, 69.28; H, 5.92; Mn, 16.91.

Синтез фенилвинилиден(карбонил)(трифенилфосфин)(η⁵-циклопентадиенил)-марганца Cr(CO)(PPh₃)Mn=C=C(H)Ph (**Mn6**)

В 60-мл колбу Шленка с водяной рубашкой помещали 100 мг (0,36 ммоль) фенилвинилиденового комплекса Cr(CO)₂Mn=C=C(H)Ph (**Mn4**) и растворяли в 50 мл бензола. К раствору при перемешивании прибавляли 141,4 мг PPh₃ (0,54 ммоль) и с помощью лампы ДРЛ-400 проводили внешнее облучение смеси, охлаждаемой проточной водой, в течение 20 мин. По окончании облучения в ИК-спектре полосы исходного комплекса 2004 и 1944 см⁻¹ отсутствовали и наблюдались одна полоса ν_{CO} 1904 см⁻¹ монокарбонильного комплекса **Mn6** и пара полос ν_{CO} 1930, 1870 см⁻¹, соответствующих комплексу Cr(CO)₂MnPPh₃. Смесь переносили в 100-мл колбу Шленка и упаривали до объема ~2 мл. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (10 × 2 см). Петролевым эфиром элюировали избыток фосфина, затем смесью петролейный эфир–бензол (10 : 1) элюировали желтую фракцию, содержащую Cr(CO)₂MnPPh₃, а затем смесью петролейный эфир–бензол (1 : 1) элюировали красную фракцию, содержащую целевой продукт с незначительной примесью Cr(CO)₂MnPPh₃ (гексан, ν_{CO} 1944, 1884 см⁻¹). От указанной примеси избавлялись перекристаллизацией из смеси ацетон–гексан (1 : 3). Продукт получен с выходом 92 мг (50%) в виде оранжево-красных кристаллов. ИК-спектр (CH₂Cl₂, ν, см⁻¹): 1904 (ср., CO), 1580 (сл., C=C). Спектр ЯМР ¹H (ацетон-d₆, 25°C, δ, м.д.): 4.70 (д, 5H, ³J_{HH} = 1.54 Гц, C₅H₅), 6.14 (д, 1H, ⁴J_{PH} = 5.63 Гц, =CHPh), 6.88 (квин., 1H, ⁴J_{HH} = 4.36 Гц, ³J_{HH} = 8.71 Гц, H_{пара} из CHPh), 7.08 (д, 3H, ⁵J_{PH} = 4.10 Гц, H_{пара} из PPh), 7.35-7.45 (3 м, 10H, H_{орто} и H_{мета} из Ph, H_{мета} из PPh), 7.55-7.65 (2 м, 6H, H_{орто} из PPh). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (ацетон-d₆, 25°C, δ, м.д.): 88.88 (с). Спектральные данные продукта близки к литературным [90].

Синтез фенилвинилиден(дикарбонил)(η⁵-циклопентадиенил)рения Cr(CO)₂Re=C=C(H)Ph (**Re3**)

К раствору 0,91 мл (0,71 г, 6,08 ммоль) ТМЭДА в 20 мл толуола прибавляли по каплям 2,65 мл (6,6 ммоль) 2,49 М раствора *n*-BuLi в гексане. Смесь нагревали на масляной бане при 80 °С в течение 40 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры и концентрировали до 1/5 от первоначального объёма. К сконцентрированному остатку добавляли 30 мл эфира. Полученный эфирный раствор бензиллития через канюлю прибавляли к раствору 1,85 г (5,53 ммоль) $\text{CrRe}(\text{CO})_3$ в эфире. По мере добавления бензиллития смесь приобретала желтый оттенок, и через некоторое время (10-30 мин) наблюдалось выпадение белого осадка. Смесь перемешивали 3,5 ч при комнатной температуре, затем упаривали досуха и растворяли в 30 мл охлажденного до -70 °С дихлорметана. К полученному раствору прибавляли 0,39 мл (5,53 ммоль) AsCl при охлаждении (-60 °С) и отогревали смесь до -30 °С. Прибавляли 0,77 мл Et_3N и отогревали смесь до комнатной температуры. Полученный раствор упаривали досуха, остаток экстрагировали толуолом и пропускали через слой SiO_2 (3×1 см). Раствор концентрировали на 4/5 и оставляли кристаллизоваться в холодильнике. Выпавшие кристаллы темно-красного цвета отделяли от маточного раствора и высушивали в вакууме масляного насоса. Примесь ЦТР в полученном комплексе удаляли сублимацией при температуре 45°С в вакууме масляного насоса, получая таким образом чистый продукт **Re3**. Выход составил 1,926 г (85,2%). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 2000 (с., CO), 1928 (с., CO), 1648 (сл., $\text{Re}=\text{C}=\text{C}$), 1628 (сл., $\text{Re}=\text{C}=\text{C}$), 1596 (сл., $\text{C}=\text{C}$ из Ph). (ср. лит. данные ν_{CO} 2000, 1932 cm^{-1}). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°С, δ , м.д.): 4.47 (с, 1H, $=\text{CHPh}$), 4.86 (с, 5H, C_5H_5), 6.99 (т, 1H, $J = 7.5$ Гц, $H_{\text{пара}}$ Ph), 7.28–7.18 (т, 2H, $J = 7.8$ Гц, $H_{\text{мета}}$ Ph), 7.32 (д, 2H, $J = 7.5$ Гц, $H_{\text{орто}}$ Ph). МС (ЭУ) m/z : 410 (M^+), 382 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 354 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$).

Синтез фенилвинилиден(дикарбонил)(η^5 -пентаметилциклопентадиенил)рения
 $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re4**)

Раствор 810 мг (2 ммоль) $\text{Cr}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ в 150 мл абсолютного ТГФ облучали 1 ч в фотохимическом реакторе с ртутной лампой при интенсивном перемешивании, поддерживая температуру охлаждающей бани не выше -20 °С. При этом раствор приобретал оливковую окраску, а по ИК-спектру видно, что

большая часть $\text{Cr}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ превратилась в комплекс $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Re}(\text{TГФ})$ (ν_{CO} 1894, 1822 cm^{-1}). Дальнейшее облучение не приводило к увеличению интенсивности полос $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Re}(\text{TГФ})$. К раствору прибавляли 219 мкл (203,7 мг, 2 ммоль) фенилацетилена и перемешивали 30 мин. После этого раствор концентрировали до объема $\sim 20\text{--}30$ мл и перемешивали при комнатной температуре до полного исчезновения $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Re}(\text{TГФ})$, который превращался в π -алкиновый интермедиат $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh}\}$ (ν_{CO} 1956, 1884 cm^{-1}). Упаривали смесь досуха, к остатку добавляли 25 мл толуола и оставляли перемешиваться на ночь при температуре $100\text{--}110^\circ\text{C}$. После 18 ч перемешивания наблюдалось почти полное исчезновение полос π -комплекса и появление полос винилиденового комплекса **Re4** (ν_{CO} 1982, 1914 cm^{-1}). Смесь упаривали досуха, остаток растворяли в минимальном объеме бензола и полученный раствор пропускали через колонку SiO_2 , смывая вещества с колонки бензолом до бесцветной окраски элюата. Элюат упаривали досуха, остаток промывали несколько раз холодным эфиром, охлажденным на бане из сухого льда. При этом все примеси и исходный ЦТР хорошо растворялись в эфире, а остаток представлял собой чистый оранжево-красный продукт. Остаток высушивали в вакууме масляного насоса, получая продукт в виде оранжево-красного порошка, плохо растворимого в гексане и эфире, но хорошо растворимого в бензоле и CH_2Cl_2 . Выход 214 мг (25,5%). ИК-спектр (C_6H_{14} , ν , cm^{-1}): 1990 (с., CO), 1926 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 25°C , δ , м.д.): 1.77 (с, 15H, CCH_3), 4.45 (с, 1H, $=\text{CHPh}$), 6.93 (т, $H_{\text{пара}}$ Ph), 7.19 (д.д, 2H, $H_{\text{мета}}$ Ph), 7.29 (д, 2H, $H_{\text{орто}}$ Ph). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 25°C , δ , м.д.) 10.55 (5C, CH_3), 103.02 (1C, $=\text{CHPh}$), 118.50 (2C, $\text{C}_{\text{орто}}$ Ph), 125.5 (1C, $\text{C}_{\text{пара}}$ Ph), 128.8 (2C, $\text{C}_{\text{мета}}$ Ph), 130.7 (1C, $\text{C}_{\text{ипсо}}$ Ph), 124.75 (5C, C_5Me_5), 202.50 (2C, CO), 332 (1C, $\text{Re}=\text{C}$). Масс-спектр (ЭУ, m/z): 480 (M), 452 (M - 1CO), 424 (M - 2CO), 409 (M - 2CO - 1 CH_3).

IV.1.3 Синтез σ -алкинильных комплексов Fe и изоцианидных комплексов Mn

Синтез фенилэтинил(дикарбонил)(η^5 -циклопентадиенил)железа

$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe1**)

В 250-мл колбе Шленка суспендировали 1,25 г (5,90 ммоль) $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ и 5 мг CuI в 100 мл триэтиламина. К полученной красной суспензии при перемешивании прибавляли по каплям 776 мкл (722 мг, $d_{25} = 0,93$ г/мл, 7,07 ммоль) фенилацетилена. Через 1 ч перемешивания смесь приобретала зеленовато-желтую окраску и началось выпадение осадка хлорида триэтиламмония. Смесь оставили перемешиваться на ночь. На следующий день упарили триэтиламин в вакууме водоструйного насоса, и твердый остаток экстрагировали диэтиловым эфиром (3×10 мл). Продукт высаживали добавлением 100 мл гексана. Получено 840 мг (51%) в виде коричневого порошка. ИК-спектр ($\nu/\text{см}^{-1}$, Et_2O): 2105 (сл., $\text{C}\equiv\text{C}$), 2045 (с., CO), 2000 (с., CO). Масс-спектр (ЭУ), m/z : 278 (M), 250 (M – 1CO), 222 (M – 2CO), 166 ($\text{Cr-C}\equiv\text{CPh} : \text{M} - \text{Fe}(\text{CO})_2$). Спектральные данные продукта соответствуют литературным данным [149, 276].

Синтез фенилэтинил(карбонил)(трифенилфосфин)(η^5 -циклопентадиенил)железа
 $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe-C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe2**)

Раствор 278 мг (1 ммоль) фенилэтинильного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe1**) и 288 мг PPh_3 (1,15 ммоль) в 150 мл абсолютного ТГФ облучали ртутной лампой в фотохимическом реакторе погружного типа на протяжении 1 ч при интенсивном перемешивании, поддерживая температуру не выше 10 °С. Упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса и полученный остаток очищали флэш-хроматографией на силикагеле используя бензол в качестве элюента. Полученную коричневую фракцию упаривали досуха и остаток перекристаллизовывали из гексана, получая 308 мг (60%) комплекса **Fe2** (60%). ИК-спектр (гексан, ν , см^{-1}): 2095 (сл., $\text{C}\equiv\text{C}$), 1945 (ср., CO). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 25 °С), δ : 4.26 (д, $^3J_{\text{H,P}} = 1.12$ Гц, 5H, Cr), 6.90-6.96 (т.т, 1H, Ph), 6.97-7.04 (м, 9H, Ph), 7.05-7.10 (т.т, 2H, PPh), 7.27-7.32 (д.м, 2H, PPh), 7.75-7.84 (м, 6H, *m-H* PPh). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, C_6D_6 , 25 °С), δ : 84.35 (уш. с, Cr), 106.06 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 42$ Гц, $\text{FeC}\equiv$), 120.55 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 2.7$ Гц, $\equiv\text{CPh}$), 124.14 (с, Ph), 127.58, 127.82, 127.87 (все с, PPh), 129.73 (д, 2.45 Гц, PPh), 130.28 (д, $J_{\text{C,P}} = 1.29$ Гц, PPh), 131.14 (с, Ph), 133.58 (д, $J_{\text{C,P}} = 9.6$ Гц, PPh), 136.72 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 43.98$ Гц, PPh), 220.24 (д, $^2J_{\text{C,P}} = 30.3$ Гц, FeCO). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, C_6D_6 , 25 °С), δ : 75.79 (FePPh_3). Этот

комплекс был получен в работе [276] нагреванием фенилэтинильного комплекса **Fe1** при 160°C в присутствии PPh₃.

Синтез метилизоцианид(дикарбонил)(η⁵-циклопентадиенил)марганца

Cp(CO)₂Mn=C=NMe (Mn60)

Раствор 1,02 г (5 ммоль) ЦТМ в 150 мл абсолютного ТГФ облучали 1 ч ртутной лампой ДРЛ-150 в фотохимическом реакторе погружного типа при перемешивании и охлаждении (температура охлаждающей бани –20 °С). По мере облучения раствор принимал ярко-рубиновую окраску, а в ИК-спектре наблюдалось полное исчезновение полос ЦТМ и появление полос тетрагидрофуранового комплекса Cp(CO)₂Mn(ТГФ) (ν_{CO} 1924, 1844 см⁻¹). После этого к полученному раствору прибавляли 550 мкл (410,3 мг, $d_{25} = 0,746$ г/моль, 10 ммоль) метилизоцианида и перемешивали смесь еще 2,5 ч, при этом реакционная смесь светлела и под конец приобретала светло-желтую окраску. В ИК-спектре появлялись полосы продукта **Mn60** (ν_{CN} 2142, ν_{CO} 1948, 1888 см⁻¹). Упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса, остаток растворяли в бензоле и хроматографировали на колонке с силикагелем (20×3 см). Органические примеси и непрореагировавший ЦТМ элюировали вначале гексаном, а затем смесью петролейный эфир–бензол (1 : 1). Фракцию с целевыми изоцианидным комплексом элюировали бензолом. Элюат упаривали, и остаток перекристаллизовывали из гексана, получая 760 мг (70 %) **Mn60** в виде желтого кристаллического порошка. ИК-спектр ($\nu/\text{см}^{-1}$, гексан): 2130 (ср., C≡N), 1958 (с., CO), 1908 (с., CO). Масс-спектр (ЭУ), m/z : 217 (M), 161 (M – 2CO), 120 (M – 2CO – CNMe), 55 (Mn⁺). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 600.13 МГц, 25°C, δ, м.д.): 2.15 (уш. с, 3H, NCH₃), 4.23 (с, 5H, C₅H₅). Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, 150.90 МГц, 25°C, δ, м.д.): 29.13 (NCH₃), 81.74 (C₅H₅), 177.33 (Mn=C=N), 230.86 (MnCO).

В литературе описано два метода получения комплекса **Mn60**. В одном методе [277] смесь цимантрена и метилизоцианида в ТГФ облучали УФ светом, получая целевой продукт с выходом 90%. В другом методе [278] карбонильный лиганд заменяли на метилизоцианид нагреванием в толуоле в присутствии катализатора PdO, но выход составил всего лишь 5%. Поскольку известно, что все

три СО лиганда в цимантрене могут заменяться молекулами изоцианида, мы слегка модифицировали фотохимическую методику [277] и осуществляли постадийное замещение СО на ТГФ, а затем ТГФ на метилизоцианид, как описано выше.

Синтез трет-бутилизоцианид(дикарбонил)(η^5 -циклопентадиенил) марганца
 $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{NBu}'$ (**Mn61**)

Раствор 1 г (4,9 ммоль) ЦТМ в 150 мл абсолютного ТГФ облучали 1 ч ртутной лампой ДРЛ-150 в фотохимическом реакторе погружного типа при перемешивании и охлаждении (температура охлаждающей бани -20°C). По мере облучения раствор принимал ярко-рубиновую окраску, а в ИК-спектре наблюдалось полное исчезновение полос ЦТМ и появление полос тетрагидрофуранового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{ТГФ})$ (ν_{CO} 1924, 1844 cm^{-1}). После этого к полученному раствору прибавляли 410 мкл (301 мг, $d_{25} = 0,735$ г/мл, 3,6 ммоль) *трет*-бутилизоцианида и перемешивали смесь еще 2,5 ч, при этом реакционная смесь светлела и под конец приобретала светло-желтую окраску. В ИК-спектре появлялись полосы продукта **Mn61** (ν_{CN} 2110, ν_{CO} 1946, 1890 cm^{-1}). Упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса, остаток растворяли в бензоле и хроматографировали на колонке с силикагелем (20×3 см). Органические примеси и непрореагировавший ЦТМ элюируют вначале гексаном, а затем смесью петролейный эфир–бензол (1 : 1). Фракцию с целевыми изоцианидным комплексом элюировали бензолом. Элюат упаривали, и остаток перекристаллизовывали из гексана, получая 730 мг изоцианидного комплекса **Mn61** (78,3% в расчете на *t*-BuNC). ИК-спектр (ν/cm^{-1} , гексан): 2070 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1956 (СО), 1910 (СО). Масс-спектр (ЭУ), m/z : 259 (M), 203 (M – 2СО), 147 (M – 2СО – C_4H_8), 120 (M – 2СО – CN^tBu), 55 (M – 2СО – CN^tBu – C_5H_5). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 600.13 МГц, 25°C , δ , м.д.): 0.94 (уш. с, 9H, CH_3), 4.24 (с, 5H, C_5H_5). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , 150.90 МГц, 25°C , δ , м.д.): 30.73 (CH_3), 57.06 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 81.90 (C_5H_5), 179.86 ($\text{Mn}=\text{C}=\text{N}$), 230.65 (MnCO).

В литературе до нашей работы [279] не было сообщений о фотохимическом получении **Mn61**, но это соединение было получено ранее [278] с выходом 60%

посредством катализируемой оксидом палладия реакции с *трет*-бутилизоцианидом при нагревании в толуоле.

IV.2. Реакции винилиденовых и алленилиденовых комплексов с Р-нуклеофилами

IV.2.1. Аддукты винилиденовых комплексов Mn и Re с третичными фосфинами
Синтез (Z)-(1-триметилфосфонио-2-фенилвинил)дикарбонил(η⁵-циклопентадиенил)манганата(I) (Z)-Cr(CO)₂Mn⁻-C(P⁺Me₃)=C(H)Ph (Mn7a)

К раствору 55 мг (0,2 ммоль) винилиденового комплекса **Mn4** в 5 мл гексана добавляли по каплям 2 мл раствора PMe₃ (*c* = 9 мг/мл, 18 мг, 0,24 ммоль) в диэтиловом эфире. Смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре, при этом наблюдали выпадение желтого осадка, который отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали гексаном и высушивали током аргона, а затем в вакууме масляного насоса, получая 61 мг (87%) комплекса **Mn7a** в виде желтого порошка, неустойчивого на воздухе. ИК-спектр (CH₂Cl₂, ν, см⁻¹): 1896 (с., CO), 1811 (с., CO). Спектр ЯМР ¹H (300.1 МГц, ацетон-*d*₆, 25°C, δ, м.д.): 7.94 (д, ³J_{H,P} = 42.5 Гц, 1 H, =C(H)Ph), 7.75 (д, ³J_{H,H} = 7.4 Гц, 2 H, *H_{орто}* Ph), 7.36 (т, ³J_{H,H} = 7.6 Гц, 2 H, *H_{мета}* Ph), 7.21 (т, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1 H, *H_{пара}* Ph), 4.07 (с, 5 H, C₅H₅), 1.93 (д, ²J_{H,P} = 12.4 Гц, 9 H, P(CH₃)₃). Спектр ЯМР ³¹P {¹H} (121.5 МГц, ацетон-*d*₆, 25°C, δ, м.д.): 13.1 (с).

Синтез (Z)-(1-диметилфенилфосфонио-2-фенилвинил)дикарбонил(η⁵-циклопентадиенил)манганата(I) Z-Cr(CO)₂Mn⁻-C(P⁺Me₂Ph)=C(H)Ph (Mn7b)

К раствору 56 мг (0,2 ммоль) винилиденового комплекса Cr(CO)₂Mn=C=C(H)Ph (**Mn4**) в 5 мл гексана добавляли по каплям 55 мг (0,4 ммоль) PPhMe₂ и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали на фильтре гексаном, высушивали током аргона, а затем в вакууме масляного насоса, получая комплекс **Mn7b** в виде желтого порошка с выходом 85% (71 мг). ИК-спектр (CH₂Cl₂, ν, см⁻¹): 1888 (с., CO), 1814 (с., CO). Спектр ЯМР ¹H (300.1 МГц, C₆D₆, 25°C, δ, м.д.): 7.98–7.00 (м, 10 H, C₆H₅), 7.69 (д, 1 H, ³J_{P,H} = 41.4 Гц, =C(H)Ph), 4.13 (уш.с, 5 H, C₅H₅), 1.37 (уш.с, 6 H, P(CH₃)₂). Спектр ЯМР ³¹P {¹H} (121.5 МГц, C₆D₆, 25°C, δ, м.д.): 8.0 (с).

Вычислено для $C_{23}H_{22}MnO_2P$ ($M = 416$), %: С, 66.35; Н, 5.33; Мп, 13.2. Найдено, %: С, 66.17, Н, 5.21, Мп, 13.4.

Синтез (Z)-(1-метилдифенилфосфонио-2-фенилвинил)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)манганата(I) (Z)-Cr(CO)₂Mn⁻-C(P⁺Ph₂Me)=C(H)Ph (**Mn7в**)

По аналогии с **Mn7б** комплекс **Mn7в** получали из раствора 112 мг (0,4 ммоль) комплекса **Mn4** в 10 мл гексана и 160 мг (0,8 ммоль) PPh₂Me в виде желтого порошка с выходом 90% (172 мг). ИК-спектр (CH₂Cl₂, ν , см⁻¹): 1890 (с., CO), 1814 (с., CO). Спектр ЯМР ¹H (300.1 МГц, C₆D₆, 25°C, δ , м.д.): 8.04–7.00 (м, 15 H, C₆H₅), 7.73 (д, 1 H, ³J_{H,P} = 43.9 Гц, =C(H)Ph), 4.27 (с, 5 H, C₅H₅), 2.23 (д, ²J_{H,P} = 12.9 Гц, 3 H, PCH₃). Спектр ЯМР ³¹P {¹H} (121.5 МГц, C₆D₆, 25°C, δ , м.д.): 11.7 (с). Вычислено для $C_{28}H_{24}MnO_2P$ ($M = 478$), %: С, 70.30; Н, 5.06. Найдено, %: С, 70.51; Н 5.02.

Синтез (Z)-(1-триметилфосфонио-2-фенилвинил)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)рената(I) (Z)-Cr(CO)₂Re⁻-C(P⁺Me₃)=C(H)Ph (**Re5а**)

По аналогии с **Mn7а** комплекс **Re5а** получали из раствора 30 мг винилиденового комплекса **Re3** (0,07 ммоль) в 7 мл гексана и 1 мл раствора PMe₃ (7,6 мг, $c = 7,6$ мг/мл, 0,1 ммоль) в диэтиловом эфире в виде порошка бледно-желтого цвета с выходом 76% (27 мг). ИК-спектр (C₆H₆, ν , см⁻¹): 1890 (с., CO), 1808 (с., CO). Спектр ЯМР ¹H (400.1 МГц, ацетон-*d*₆, 25°C, δ , м.д.): 7.82 (д, ³J_{H,P} = 40.2 Гц, 1 H, =C(H)Ph), 7.72 (д, ³J_{H,H} = 7.4 Гц, 2 H, *H_{орто}* Ph), 7.31 (т, ³J_{H,H} = 7.6 Гц, 2 H, *H_{мета}* Ph), 7.21 (т, ³J_{H,H} = 7.3 Гц, 1 H, *H_{пара}* Ph), 4.67 (с, 5H, C₅H₅), 2.00 (д, ²J_{H,P} = 12.5 Гц, 9 H, P(CH₃)₃). Спектр ЯМР ³¹P {¹H} (162.0 МГц, ацетон-*d*₆, 25°C, δ , м.д.): 20.1 (с). Спектр ¹³C {¹H} (100.6 МГц, CD₂Cl₂, 25°C, δ , м.д.): 209.7 (с, Re–CO), 149.1 (д, ²J_{C,P} = 10.6 Гц, PC=CPh), 143.6 (д, ¹J_{C,P} = 35.1 Гц, PC=CPh), 129.2–126.2 (Ph), 84.6 (с, C₅H₅), 12.7 (д, ¹J_{C,P} = 57.3 Гц, P(CH₃)₃).

Синтез (Z)-(1-метилдифенилфосфонио-2-фенилвинил)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)рената(I) (Z)-Cr(CO)₂Re⁻-C(P⁺MePh₂)=C(H)Ph (**Re5в**)

По аналогии с **Mn7б** комплекс **Re5в** получали из раствора 64 мг (0,16 ммоль) винилиденового комплекса Cr(CO)₂Re=C=C(H)Ph (**Re7в**) в 15 мл гексана и 430 мкл (0,24 ммоль) PPh₂Me в виде бледно-желтого кристаллического вещества с

выходом 96% (89 мг). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , см^{-1}): 1880 (с., CO), 1806 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (300.1 МГц, C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 7.64–7.51 (м, 12 H, P–Ph и $H_{орто}$ из =CPh), 7.41 (д, $^3J_{\text{H,P}} = 41.1$ Гц, 1 H, =C(H)Ph), 7.29 (м, 2 H, $H_{мета}$ Ph), 7.20 (м, 1 H, $H_{пара}$ Ph), 4.66 (с, 5 H, C_5H_5), 2.58 (д, $^2J_{\text{H,P}} = 12.6$ Гц, 3 H, PCH_3). Спектр $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): 20.1 (с). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.9 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): 208.9 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 19.8$ Гц, Re–CO), 159.2 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 12.5$ Гц, $C_{unco} = \text{CPh}$), 146.5 (д, $^1J_{\text{P,C}} = 36.7$ Гц, $C_{unco} \text{PPh}_2$), 136.2–132.1 (CPh + PPh_2), 130.4 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 74.8$ Гц, $\text{PC} = \text{CPh}$), 129.5 (с, $\text{PC} = \text{CPh}$), 87.7 (с, C_5H_5), 15.8 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 71.9$ Гц, PCH_3). Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{PRe}$ (M = 609.2), %: C, 55.28; H, 4.09; P, 5.01. Найдено: C 55.16, H 3.97, P 5.08.

Синтез (Z)-(1-трифенилфосфоний-2-фенилвинил)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)рената(I) (Z)- $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}^- - \text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_3) = \text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Re5r**)

К раствору 63 мг (0,153 ммоль) винилиденового комплекса **Re3** в 20 мл петролейного эфира прибавляли 40 мг (0,153 ммоль) PPh_3 . Смесь оставляли перемешиваться в течение 24 ч. Выпавший осадок желтого цвета отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали петролейным эфиром и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 58 мг (59%) комплекса **Re5r**. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , см^{-1}): 1890 (с., CO), 1816 (с., CO) (ср. 1900, 1820 см^{-1} в CH_2Cl_2 [106]).

Синтез тетрафторбората $\{\eta^2-(E)-1\text{-метилдифенилфосфоний-2-фенилэтилен}\}$ -дикарбонил-(η^5 -циклопентадиенил)марганца [$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2-(E)-\text{HC}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me}) = \text{C}(\text{H})\text{Ph})\text{]BF}_4^-$ (**Mn8v**) протонированием **Mn7v** в дихлорметане

К охлажденному до -70 °C раствору 113 мг (0,24 ммоль) **Mn7v** в 4 мл CH_2Cl_2 прибавляли при перемешивании 40 мкл (47,2 мг, 0,29 ммоль) $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ и перемешивали смесь при -70 °C в течение 30 мин. Затем добавляли 20 мл эфира, выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали на фильтре током аргона. Сырой продукт **Mn8v** хроматографировали на колонке с SiO_2 , поддерживая температуру колонки от -40 до -20 °C. Элюировали светло-желтую фракцию смесью CH_2Cl_2 –ацетон (10 : 1). Элюат упаривали в вакууме водоструйного насоса и полученный желтый остаток высушивали в вакууме

масляного насоса, получая комплекс **Mn8в** в виде желтого порошка с выходом 96 мг (74%). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1982 (с., CO), 1924 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (300.1 МГц, ацетон- d_6 , 25 °С, δ , м.д.): 8.35–7.23 (м, 10 H, C_6H_5), 4.82 (д.д, $^3J_{\text{H,H(транс)}} = 11.65$ Гц, $^2J_{\text{H,P}} = 7.7$ Гц, 1 H, =C(H)P), 4.74 (с, 5 H, C_5H_5), 4.58 (д.д, $^3J_{\text{H,H(транс)}} = 12.5$ Hz, $^3J_{\text{H,P(цис)}} = 17.8$ Гц, 1 H, =C(H)Ph), 2.47 (д, $^2J_{\text{H,P}} = 12.9$ Hz, 3 H, PCH_3). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 МГц, ацетон- d_6 , 25°С, δ , м.д.): 32.1 (с, 1 P). Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{MnO}_2\text{P}$ (M = 566), %: C, 59.40; H, 4.45. Найдено, %: C, 59.50; H, 4.61.

Синтез тетрафторбората $\{\eta^2\text{-(E)-1-метилдифенилфосфоний-2-фенилэтилен}\}$ -дикарбонил-(η^5 -циклопентадиенил)марганца

$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-(E)-HC}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4^-$ (**Mn8в**) протонированием **Mn7в** в диэтиловом эфире

К охлажденному до -70°C раствору 14 мкл (16,5 мг, 0,102 ммоль) $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ в 5 мл эфира присыпали 48 мг (0,1 ммоль) **Mn7в** и реакционную смесь отогрели до комнатной температуры. При температуре 12–15°С исходная ярко-оранжевая окраска раствора меняется на светло-желтую, соответствующую образованию η^2 -фосфониоалкенового продукта **Mn8в**. Смесь перемешивали еще 1 ч при комнатной температуре, после чего выпавший осадок отфильтровывали, промывали дважды эфиром на фильтре и высушивали вначале током аргона на фильтре, а затем в вакууме масляного насоса. Получено 57 мг **Mn8в** (~100%). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν_{CO} , cm^{-1}): 1982 (с.), 1924 (с.).

Синтез тетрафторбората $\{\eta^2\text{-(E)-1-диметилфенилфосфоний-2-фенилэтилен}\}$ -дикарбонил-(η^5 -циклопентадиенил)марганца

$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-(E)-HC}(\text{P}^+\text{PhMe}_2)=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4^-$ (**Mn8б**)

По аналогии с **Mn8в** комплекс **Mn8б** получали добавлением 42 мг (0,1 ммоль) PPhMe_2 -аддукта **Mn7б** к охлажденному до -70°C раствору 14 мкл (16,5 мг, 0,102 ммоль) $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ в 5 мл диэтилового эфира. После аналогичных процедур отогревания, фильтрования, промывки и высушивания продукт получен в виде желтого порошка с выходом 85% (43 мг). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1984 (с., CO), 1924 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (300.1 МГц, ацетон- d_6 , 25°С, δ , м.д.): 8.13–7.23 (м, 10 H, C_6H_5), 4.82 (с, 5 H, C_5H_5), 4.45 (д.д, $^3J_{\text{H,H(транс)}} = 10.8$ Гц, $^2J_{\text{H,P}} = 7.6$ Гц, 1 H,

$=C(H)P$), 4.36 (д.д., $^3J_{H,H(транс)} = 10.8$ Гц, $^3J_{H,P(цис)} = 17.0$ Гц, 1 Н, $=C(H)Ph$), 2.56 (д, $^2J_{H,P} = 13.4$ Гц, 3 Н, PCl_3), 2.21 (д, $^2J_{H,P} = 13.3$ Гц, 3 Н, PCl_3). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (121.5 МГц, ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 33.1 (с). Вычислено для $C_{23}H_{23}BF_4MnO_2P$ (M = 504), %: С, 54.80; Н, 4.60; Мп, 10.9. Найдено: С, 54.45; Н, 4.61; Мп, 10.4.

Синтез тетрафторбората $\{\eta^2-(E)-1$ -триметилфосфонио-2-фенилэтилен}-дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)марганца

$[Cr(CO)_2Mn(\eta^2-(E)-HC(P^+Me_3)=C(H)Ph)]BF_4^-$ (**Mn8a**)

По аналогии с **Mn8в** комплекс **Mn8a** получали добавлением 70 мг (0,2 ммоль) PMe_3 -аддукта **Mn7a** к охлажденному до $-70^\circ C$ раствору 28 мкл (33,04 мг, 0,204 ммоль) $NBF_4 \cdot OEt_2$ в 5 мл эфира. После отогревания, фильтрования, промывки и высушивания продукт получен в виде желтого порошка с выходом 89% (78 мг). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν_{CO} , cm^{-1}): 1983 (с.), 1916 (с.). Спектр ЯМР 1H (300.1 МГц, ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 7.52 (д, $^3J_{H,H} = 7.4$ Гц, 2 Н, $H_{орто} Ph$), 7.32 (т, $^3J_{H,H} = 7.4$ Гц, 2 Н, $H_{мета} Ph$), 7.22 (т, $^3J_{H,H} = 7.4$ Гц, 1 Н, $H_{пара} Ph$), 4.83 (с, 5 Н, C_5H_5), 4.26 (м, 1 Н, $=C(H)P$), 4.15 (м, 1 Н, $=C(H)Ph$), 2.08 (д, $^2J_{H,P} = 12.5$ Гц, 9 Н, PCl_3). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (121.5 МГц, ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 35.1 (с). Вычислено для $C_{18}H_{21}BF_4MnO_2P$ (M = 442), %: С, 48.90; Н, 4.79; Мп, 12.43. Найдено, %: С, 48.72; Н, 4.68; Мп, 12.48.

Синтез тетрафторбората $\{\eta^2-(E)-1$ -триметилфосфонио-2-фенилэтилен}-дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)рения

$[Cr(CO)_2Re(\eta^2-(E)-HC(P^+Me_3)=C(H)Ph)]BF_4^-$ (**Re6a**)

Комплекс **Re6a** получен аналогично **Mn8a** из 27 мг (0,05 ммоль) **Re5a** и 7 мкл (8,3 мг, 0,051 ммоль) $NBF_4 \cdot Et_2O$ в 5 мл эфира в виде белых кристаллов с выходом 89% (39 мг). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν_{CO} , cm^{-1}): 1987 (с.), 1903 (с.). Спектр ЯМР 1H (600.2 МГц, ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 7.36 (д, $^3J_{H,H} = 7.4$ Гц, 2 Н, $H_{орто} Ph$), 7.30 (т, $^3J_{H,H} = 7.3$ Гц, 2 Н, $H_{мета} Ph$), 7.16 (т, $^3J_{H,H} = 7.2$ Гц, 1 Н, $H_{пара} Ph$), 5.52 (с, 5 Н, C_5H_5), 4.38 (д.д., $^3J_{H,H(транс)} = 10.9$ Гц, $^3J_{H,P(цис)} = 16.8$ Гц, 1 Н, $=C(H)Ph$), 4.27 (д.д., $^3J_{H,H(транс)} = 10.6$ Гц, $^2J_{H,P} = 6.8$ Гц, 1 Н, $=C(H)P$), 2.07 (д, $^2J_{H,P} = 12.5$ Гц, 9 Н, PCl_3). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (243.0 МГц, ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 35.1 (с). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (150.9 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): 202.0, 201.2 (с, $Re-CO$), 143.4–129.0

(Ph), 90.9 (с, C₅H₅), 38.4 (с, =C(H)Ph), 10.2 (д, ¹J_{C,P} = 76.3 Гц, =C(H)P), 10.1 (д, ¹J_{C,P} = 56.4 Гц, PCH₃).

Синтез тетрафторбората {η²-(E)-1-метилдифенилфосфонио-2-фенилэтилен}дикарбонил(η⁵-циклопентадиенил)рения [Cr(CO)₂Re(η²-(E)-HC(P⁺Ph₂Me)=C(H)Ph)]BF₄⁻ (Ребв)

По аналогии с **Мп8в** комплекс **Ребв** получали из 61 мг (0,1 ммоль) цвиттер-ионного комплекса рения **Ре5в** и 14 мкл (16,5 мг, 0,102 ммоль) HBF₄•Et₂O в 5 мл диэтилового эфира в виде белого порошка с выходом ~99% (69 мг). ИК-спектр (CH₂Cl₂, ν, см⁻¹): 1982 (с., CO), 1906 (с., CO). Спектр ЯМР ¹H (600.2 МГц, CD₂Cl₂, 25°C, δ, м.д.): 7.80–7.34 (м, 10 H, PPh₂), 7.24 (д, ³J_{H,H} = 7.7 Гц, 2 H, H_{орто} CPh), 7.15 (т, ³J_{H,H} = 7.7 Гц, 2 H, H_{мета} CPh), 6.99 (т, ³J_{H,H} = 7.3 Гц, 1 H, H_{пара} CPh), 5.08 (с, 5 H, C₅H₅), 4.33 (д,д, ³J_{H,H(транс)} = 10.4 Гц, ³J_{H,P(цис)} = 15.9 Гц, 1 H, =C(H)Ph), 4.03 (д,д, ³J_{H,H(транс)} = 10.3 Гц, ²J_{H,P} = 6.9 Гц, 1 H, =C(H)P), 2.14 (д, ²J_{H,P} = 12.7 Гц, 3 H, PCH₃). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (243.0 МГц, CD₂Cl₂, 25°C, δ, м.д.): 32.6 (с.). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (150.9 МГц, CD₂Cl₂, 25°C, δ, м.д.): 201.4 (д, ³J_{C,P} = 9.3 Гц, Re–CO_{транс}), 201.2 (с, Re–CO_{цис}), 143.4–122.3 (Ph + PPh₂), 91.2 (с, C₅H₅), 38.0 (с, =C(H)Ph), 7.9 (д, ¹J_{C,P} = 80.6 Гц, =C(H)P), 7.2 (д, ¹J_{C,P} = 61.3 Гц, PCH₃). Вычислено для C₂₈H₂₅BF₄O₂Pre (M = 697.2), %: C, 48.22; H, 3.61; P, 4.44. Найдено, %: C, 48.36; H, 3.70; P, 4.40.

Синтез тетрафторбората (E)-1-трифенилфосфонио-2-фенилэтилен)-дикарбонил(η⁵-циклопентадиенил)рения [Cr(CO)₂Re{η²-(E)-HC(P⁺Ph₃)=C(H)Ph}]BF₄⁻ (Ребг)

В 10-мл колбу Шленка с магнитной мешалкой помещали 3,5 мл диэтилового эфира, прибавляли по каплям ~15 мкл (17,7 мг, 0,11 ммоль) HBF₄•OEt₂ и охлаждали до –70 °С. К полученному раствору при интенсивном перемешивании добавляли порциями 58 мг (0,091 ммоль) фосфониовинильного комплекса **Ре5г** и оставляли смесь отогреться до комнатной температуры. Выпавший осадок белого цвета отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 53 мг (80%) комплекса **Ребг**. ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 1990 (с., CO), 1926 (с., CO). Спектр

ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): 3.81 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 10.49$ Гц, $^2J_{\text{H,P}} = 6.36$ Гц, $=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$), 4.47 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 10.33$ Гц, $^3J_{\text{H,P}} = 7.51$ Гц), 5.31 (с, 5H, Cp), 7.19–7.95 (м, 20H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): 34.66 (с, P^+Ph_3).

Низкотемпературное протонирование (Z)-Cr(CO) $_2$ Re $^-$ -C(P $^+$ MePh $_2$)=C(H)Ph (Re5в) трифторметансульфоновой кислотой в ЯМР-ампуле

30 мг (0,05 ммоль) комплекса **Re5в** растворяли примерно в 0,5 мл CD_2Cl_2 и полученный раствор фильтровали через целит прямо в ампулу для ЯМР измерений. ЯМР ампулу закрывали резиновой септой и образец охлаждали до -80°C . При этой же температуре микрошприцом добавляли раствор 5 мкл (0,055 ммоль) TfOH в 0.1 мл CD_2Cl_2 , при этом после аккуратного встряхивания раствора его окраска изменилась с желтой на светло-розовую. ЯМР-ную ампулу быстро помещали в предварительно охлажденный до -80°C датчик ЯМР спектрометра и наблюдали образование трифторацетата гидридо(1-метилдифенилфосфонио-2-фенилвинил)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)рения *цис*-[Cr(CO) $_2$ (H)Re-C($^+\text{PMePh}_2$)=C(H)Ph]OTf (**Re7в-OTf**) в виде единственного продукта. Комплекс Re7в оказывается достаточно устойчивым на протяжении нескольких часов при температуре ниже -50°C . При температуре около -30°C в комплексе **Re7в-OTf** наблюдается процесс восстановительного элиминирования, который завершается в температурном диапазоне от -10 до 0°C с количественным образованием трифторацетата η^2 -(1-метилдифенилфосфонио-2-фенилэтилен)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)рения **Re6в-OTf**.

Re7в-OTf: Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , -80°C , δ , м.д.): 7.87–7.50 (м, 11 H, $\text{PPh}_2 + =\text{C}(\text{H})\text{Ph}$), 7.42 (т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, 2 H, $H_{\text{мета}}$ CPh), 7.35 (т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, 1 H, $H_{\text{пара}}$ CPh), 7.29 (д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, 2 H, $H_{\text{орто}}$ CPh), 5.07 (с, 5 H, C_5H_5), 2.72 (д, $^2J_{\text{H,P}} = 12.7$ Гц, 3 H, PCH_3), -8.87 (с, 1 H, Re–H). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CD_2Cl_2 , -80°C , δ , м.д.): 36.35 (с). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CD_2Cl_2 , -80°C , δ , м.д.): 195.8 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 7.8$ Гц, Re–CO $_{\text{транс}}$), 192.5 (с, Re–CO $_{\text{цис}}$), 169.3 (д, $^2J_{\text{C,P}} = 9.1$ Гц, $\text{PC}=\text{CPh}$), 141.2 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 29.8$ Гц, $\text{PC}=\text{CPh}$), 134.2–127.6 (Ph + PPh_2), 88.0 (с, C_5H_5), 9.9 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 64.8$ Гц, PCH_3).

[Re6в-OTf]: Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): 7.86–7.38 (м, 10 H, PPh_2), 7.32 (д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Гц, 2 H, $H_{\text{орто}}$ CPh), 7.18 (т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Гц, 2 H, $H_{\text{мета}}$ CPh), 7.02 (т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, 1 H, $H_{\text{пара}}$ CPh), 5.13 (с, 5 H, C_5H_5), 4.61 (д,д, $^3J_{\text{H,H(транс)}} = 10.4$ Гц, $^3J_{\text{H,P(цис)}} = 15.9$ Гц, 1 H, $=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$), 4.06 (д,д, $^3J_{\text{H,H(транс)}} = 10.3$ Гц, $^2J_{\text{H,P}} = 6.9$ Гц, 1 H, $=\text{C}(\text{H})\text{P}$), 2.17 (д, $^2J_{\text{H,P}} = 12.7$ Гц, 3 H, PCH_3). ЯМР ^1H (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , -100°C , δ , м.д.): 8.15–7.10 (м, 15 H, $\text{PPh}_2 + \text{Ph}$), 5.22 (с, 5 H, C_5H_5), 4.82 (уш.с, $=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ основной изомер), 4.37 (уш.с, $=\text{C}(\text{H})\text{P}$ основной изомер), 4.01 (уш.с, $=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ минорный изомер), 3.57 (уш.с, $=\text{C}(\text{H})\text{P}$ минорный изомер), 2.70 (уш.с, PCH_3 минорный изомер), 2.01 (уш.с, PCH_3 основной изомер). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): 31.65 (с). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CD_2Cl_2 , -100°C , δ , м.д.): 34.05 (с, минорный изомер), 31.6 (с, основной изомер).

*Низкотемпературное протонирование (Z)-Cr(CO) $_2$ Re $^-$ -C(P $^+$ Me $_3$)=C(H)Ph (**Re5a**) трифторметансульфоновой кислотой в ЯМР-ампуле*

25 мг (0,05 ммоль) комплекса **Re5a** растворяли в ~0,5 мл CD_2Cl_2 и полученный раствор фильтровали через целит прямо в ампулу для ЯМР измерений. ЯМР-ную ампулу закрывали резиновой септой и охлаждали образец до -80°C . При этой же температуре микрошприцом добавляли раствор 5 мкл TfOH (0,055 ммоль) в 0,1 мл CD_2Cl_2 , при этом после аккуратного встряхивания окраска раствора менялась с желтой на светло-розовую. Ампулу ЯМР быстро помещали в предварительно охлажденный до -80°C датчик ЯМР спектрометра и наблюдали образование рениевого гидрида *цис*-[Cr(CO) $_2$ (H)Re–C(PMe $_3$)=C(H)Ph]OTf (**Re7a-OTf**) в виде единственного продукта. Процесс восстановительного элиминирования в гидриде **Re7a-OTf** протекает медленно при температуре -40°C (30% конверсия в η^2 -фосфониоалкеновый комплекс **Re6a-OTf** после 2 ч выдерживания) и завершается при температуре -20°C с количественным образованием **Re6a-OTf**.

Re7a-OTf: Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , -60°C , δ , м.д.): 8.11 (д, $^3J_{\text{P,H}} = 35.2$ Гц, 1 H, $=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$), 7.49–7.36 (м, 5 H, C_6H_5), 5.03 (с, 5 H, C_5H_5), 2.72 (уш.д, $^2J_{\text{H,P}} = 11.0$ Гц, 9 H, PCH_3), -8.61 (с, 1 H, Re–H). Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , $-$

100°C, δ , м.д.): 8.05 (уш.д, $^3J_{P,H} = 34$ Гц, 1 H, =C(H)Ph), 7.48–7.25 (м, 5 H, C₆H₅), 4.96 (с, 5 H, C₅H₅), 1.96 (уш.с, 9 H, PCH₃), –8.59 (с, 1 H, Re–H). ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (162.0 МГц, CD₂Cl₂, –100°C, δ , м.д.): 34.6 (с). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (100.6 МГц, CD₂Cl₂, –80°C, δ , м.д.): 198.5 (уш.с, Re–CO_{транс}), 191.1 (с, Re–CO_{цис}), 162.6 (д, $^2J_{C,P} = 6.6$ Гц, PC=CPh), 140.9 (д, $^1J_{C,P} = 28.0$ Гц, PC=CPh), 128.8–128.1 (с, Ph), 88.2 (с, C₅H₅), 11.5 (д, $^1J_{C,P} = 56.8$ Гц, PCH₃).

IV.2.2. Аддукты алленилиденовых комплексов Mn с третичными фосфинами

Синтез $\{1\text{-триметилфосфонио-3,3-дифенилалленил}\}$ дикарбонил($\eta^5\text{-циклопентадиенил}$)манганата(I) $Cr(CO)_2Mn^- - C(P^+Me_3)=C=CPh_2$ (**Mn11a**)

К раствору 146,5 мг (0,4 ммоль) **Mn1** в 10 мл гексана добавляли при перемешивании 5 мл раствора PMe₃ (0,46 ммоль) в эфире ($c = 7$ мг/мл). Смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, а затем упаривали. Остаток промывали гексаном, отфильтровывали и высушивали током аргоном, а затем в вакууме масляного насоса. Получено 110.8 мг (63%) **Mn11a** в виде оранжевого порошка. ИК-спектр, (CH₂Cl₂, ν , см⁻¹): 1898 (с., CO), 1828 (с., CO). Спектр ЯМР 1H (C₆D₆, 25°C, δ , м.д.): 0.92 (д, 9H, $^2J_{P,H} = 11.8$ Гц, CH₃), 4.44 (с, 5H, Cp), 7.07–7.51 (м, 10H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (C₆D₆, 25°C, δ , м.д.): 12.45 (с). Вычислено для C₂₅H₂₄MnO₂P, %: C, 67.88; H, 5.47; Mn, 12.42. Найдено, %: C, 67.69; H, 5.41; Mn, 12.30.

Синтез $\{1\text{-диметилфенилфосфонио-3,3-дифенилалленил}\}$ дикарбонил($\eta^5\text{-циклопентадиенил}$)манганата(I) $Cr(CO)_2Mn^- - C(P^+PhMe_2)=C=CPh_2$ (**Mn11b**)

К раствору 110 мг (0,3 ммоль) **Mn1** в 2 мл CH₂Cl₂ добавляли при перемешивании 42 мкл (0,3 ммоль) диметилфенилфосфина. Смесь перемешивали в течение 30 мин, а затем упаривали досуха. Маслянистый осадок промывали гексаном (2 × 2 мл) и высушивали в вакууме масляного насоса, получая 147 мг (97%) соединения **Mn11b** в виде темно-коричневого масла. ИК-спектр (CH₂Cl₂, ν , см⁻¹): 1898 (с., CO), 1828 (с., CO). Спектр ЯМР 1H (C₆D₆, 25°C, δ , м.д.): 1.42 (уш.с, 6H, Me), 4.50 (уш.с, 5H, Cp), 7.05–7.54 (м, 15H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (C₆D₆, 25°C, δ , м.д.): 12.48 (с). Вычислено для C₃₀H₂₆MnO₂P, %: C, 71,43; H, 5,20; Mn, 10,89.

Найдено, %: С, 68,26; Н, 5,19; Мп, 9,60 (комплекс неустойчив на воздухе, что приводит к искажению результатов элементного анализа).

Синтез {1-метилдифенилфосфонио-3,3-дифенилалленил}дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)манганата(I)



К раствору 366 мг (1,0 ммоль) комплекса **Mn1** в 25 мл гексана при перемешивании прибавляли по каплям 0,19 мл (1,021 ммоль) метилдифенилфосфина. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, при этом наблюдали выпадение оранжевого осадка. Выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали гексаном и высушивали на фильтре током аргона, а затем в вакууме масляного насоса. Получено 445 мг (79%) комплекса **Mn11b**. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1894 (с., CO), 1824 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 1.93 (д, 3H, $J_{\text{P,H}} = 8.3$ Гц, CH_3), 4.41 (с, 5H, Cr), 6.90–7.31 (м, 20H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 15.08 (с). Вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{MnO}_2\text{P}$, (%): С, 74.21; Н, 4.98. Найдено, %: С, 74.28; Н, 5.01.

Синтез {1-дифенилфосфинометилдифенилфосфонио-3,3-дифенилалленил}дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)манганата(I)



К раствору 461,1 мг (1,2 ммоль) dppm в 75 мл гексана прибавляли при перемешивании раствор 366 мг (1,0 ммоль) **Mn1** в 12 мл гексана. Смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Выпавший оранжевый осадок отфильтровали, промыли гексаном и высушили током аргона на фильтре, а затем в вакууме масляного насоса. Получено 546 мг (73%) соединения **Mn11e** в виде оранжевого порошка. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1894 (с., CO), 1820 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 4.01 (д, 2H, $J_{\text{P,H}}=13.6$ Гц, CH_2), 4.44 (с, 5H, Cr), 6.92–7.67 (м, 30H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): -27.04 (д, 1P, $J_{\text{P,P}}=58.5$ Гц, PPh_2CH_2), 16.38 (д, 1P, $J_{\text{P,P}}=58.5$ Гц, $\text{P}^+\text{Ph}_2\text{CH}_2$). Вычислено для $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{MnO}_2\text{P}_2$, %: С, 75.20; Н, 4.97; P, 8.25. Найдено, %: С, 75.35; Н, 5.01; P, 8.64.

Синтез $[\mu\text{-этан-1,2-диил-бис(дифенилфосфонио)]\text{-бис-}\{(3,3\text{-дифенилаллен-1-ил})\text{дикарбонил}(\eta^5\text{-циклопентадиенил})\text{манганата(I)}\}$

$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^- \text{-C(=C=CPh}_2\text{)-P}^+\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2\text{-C(=C=CPh}_2\text{)-Mn}^-(\text{CO})_2\text{Cr}$ (**Mn12**)

К раствору 309,3 мг (0,844 ммоль) **Mn1** в 150 мл гексана прибавляли при перемешивании раствор 155 мг (0,389 ммоль) *dppe* в 50 мл гексана. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Выпавший оранжевый осадок отфильтровывали, промывали гексаном и высушивали током аргона, а затем в вакууме масляного насоса. Получено 423,5 мг (96% в расчете на *dppe*) комплекса **Mn12**. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1892 (с., CO), 1820 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 3.54 (с, 4H, CH_2), 4.22 (с, 10H, Cr), 7.0–8.02 (м, 40H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 17.72 (с). Вычислено для $\text{C}_{70}\text{H}_{54}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{P}_2$, %: C, 74.34; H, 4.81; P, 5.48. Найдено, %: C, 73.91; H, 4.54; P, 5.24.

Синтез тетрафторбората $\{\eta^2\text{-C1,C2-1-триметилфосфонио-3,3-дифенилаллен}\}\text{-дикарбонил}(\eta^5\text{-циклопентадиенил})\text{марганца}$

$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC(P}^+\text{Me}_3\text{)=C=CPh}_2\}]\text{BF}_4^-$ (**Mn13a**)

К охлажденному до -70°C раствору 183 мг (0,5 ммоль) **Mn1** в 10 мл CH_2Cl_2 прибавляли при перемешивании 6 мл раствора PMe_3 (0,55 ммоль, $c = 7$ мг/мл) в диэтиловом эфире. Смесь постепенно отогревали. При температуре -30°C фиолетовая окраска раствора менялась с оранжево-коричневую и в ИК-спектре появлялись полосы комплекса **Mn11a** (ν_{CO} 1898, 1828 cm^{-1}). При температуре -30°C прибавляли 160 мкл (1.16 ммоль) $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ и смесь перемешивали при охлаждении на бане из сухого льда в течение 20 мин. Затем добавляли 30 мл Et_2O . Выпавший желтый осадок отфильтровывали и хроматографировали на колонке с силикагелем при температуре от -40 до -20°C . Элюировали светло-желтую фракцию смесью $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-ацетон}$ (1 : 10). После упаривания и переосаждения эфиром получено 156 мг (59%) комплекса **Mn13a** в виде желтого порошка. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 2000 (с., CO), 1950 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 1.58 (д, 9H, $^2J_{\text{P,H}} = 13.6$ Гц, CH_3), 3.42 (уш.с, 1H, $=\text{CH}$), 5.07 (с, 5H, Cr), 7.26–7.66 (м, 10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , 25°C, δ): 2.88 (д, $^1J_{\text{P,C}} = 76.0$ Гц, CH_3), 9.30 (д, $^1J_{\text{P,C}} = 55.6$ Гц, $=\text{CHP}$), 86.96 (с, C=C=CPh_2), 89.11 (с, Cr),

127.41, 127.48, 128.36, 128.40, 128.56, 129.78 (с, Ph), 141.35 (д, ${}^2J_{P,C} = 7.4$ Гц, $=C=CPh_2$), 141.35 (д, ${}^3J_{PC} = 3.3$ Гц, $=CPh_2$), 157.98 (д, ${}^3J_{PC} = 5.7$ Гц), 227.93 (с, CO), 233.70 (с, CO). Спектр ЯМР ${}^{31}P$ (ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 33.99 (с). Вычислено для $C_{25}H_{25}BF_4MnO_2P$, %: С, 56.64; Н, 4.75. Найдено, %: С, 56.41; Н, 4.71.

Синтез тетрафторбората $\{\eta^2-C1,C2-1$ -диметилфенилфосфонио-3,3-дифенилаллен $\}$ дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)марганца

$[Cr(CO)_2Mn\{\eta^2-HC(P^+PhMe_2)=C=CPh_2\}]BF_4^-$ (**Mn13б**)

К охлажденному до -70 °С раствору 66 мкл (0,480 ммоль) $NBF_4 \cdot OEt_2$ в 10 мл диэтилового эфира прибавляли 69 мг (0,137 ммоль) комплекса **Mn11б**. Смесь перемешивали до тех пор, пока температура не достигла комнатной. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали током аргона, а затем в вакууме масляного насоса. Получено 55,3 мг (68%) комплекса **Mn13б** в виде желтого порошка. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 2000 (с., CO), 1950 (с., CO). Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6 , 25°C, δ): 1.70 (уш.с, 6H, CH_3), 3.71 (уш.с, 1H, $=CH$), 4.98 (уш.с, 5H, Cr), 7.00–8.00 (м, 15H, Ph). Спектр ЯМР ${}^{31}P$ (ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 29.95 (с). Вычислено для $C_{30}H_{27}BF_4MnO_2P$, %: С, 60.84; Н, 4.60; Mn, 9.28 Найдено, %: С, 54.06; Н, 4.61; Mn, 9.3 (комплекс неустойчив на воздухе, что приводит к искажению данных элементного анализа).

Синтез тетрафторбората $\{\eta^2-C1,C2-1$ -метилдифенилфосфонио-3,3-дифенилаллен $\}$ дикарб-онил(η^5 -циклопентадиенил)марганца

$[Cr(CO)_2Mn\{\eta^2-HC(P^+Ph_2Me)=C=CPh_2\}]BF_4^-$ (**Mn13в**)

К охлажденному до -70 °С раствору 113 мг (0,2 ммоль) комплекса **Mn11в** в 4 мл дихлорметана прибавляли при перемешивании 30 мкл (0.220 ммоль) $NBF_4 \cdot OEt_2$. Смесь перемешивали в течение 30 мин при охлаждении баней из сухого льда, после чего высаживали продукт добавлением 20 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали эфиром, высушивали в токе аргона и хроматографировали на колонке с силикагелем (10×1.5 см), поддерживая температуру колонки в диапазоне от -40 до -20 С. Элюировали светло-желтую фракцию смесью CH_2Cl_2 –ацетон (10 : 1). После концентрирования элюата и повторного высаживания эфиром комплекс **Mn11в** был получен с

выходом 74% (96,2 мг) в виде желтого порошка. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 2002 (с., CO), 1950 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , 25°C , δ , м.д.): 2.08 (д, 3H, $J_{\text{P,H}}=13.7$ Гц, CH_3), 4.16 (д, 1H, $J_{\text{P,H}}=6.7$ Hz, $=\text{CH}$), 5.10 (с, 5H, Cp), 7.08–7.87 (м, 20H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6 , 25°C , δ , м.д.): 27.04 (с). Масс-спектр (ионизация электроспреем), m/z : 566.866. Вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{MnO}_2\text{P}$, %: C, 64.25; H, 4.47; P, 4.73. Найдено, %: C, 64.24; H, 4.46; P, 4.48.

Синтез дитетрафторбората [μ -этан-1,2-диил-бис(дифенилфосфонио)]-бис{ $[\eta^2$ - $(\text{C}1, \text{C}2)$ -3,3-дифенилаллен](дикарбонил)(η^5 -циклопентадиенил)марганца}
 $\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{-P}^+\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2\text{-C}(\text{H})=\text{C}=\text{CPh}_2\}\text{[Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2\text{[BF}_4\text{]}_2^-$
(Mn14)

К охлажденному до -70°C и перемешиваемому раствору 250 мг (0,221 ммоль) **Mn12** в 8 мл CH_2Cl_2 прибавляли микрошприцом 37 мкл (0,265 ммоль) $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$. Охлаждаемую смесь перемешивали 30 мин, добавляли 5 мл эфира и 20 мл гексана. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали эфиром и после растворения в 1 мл CH_2Cl_2 хроматографировали на колонке с SiO_2 при температуре от -40 до -20°C . Элюировали светло-желтую фракцию смесью CH_2Cl_2 –ацетон (10 : 1). После концентрирования элюата и высаживания эфиром **Mn14** получен с выходом 57% (165,1 мг) в виде желтого порошка. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 2002 (с., CO), 1950 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , 25°C , δ , м.д.): 2.8–3.0 (CH_2 , перекрывается с сигналами H_2O), 3.95 (м, 2H, $J_{\text{P,H}} = 4.20$ Гц, $=\text{CH}$), 4.93 (с, 10H, Cp), 6.92–8.20 (м, 40H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6 , 25°C , δ , м.д.): 35.10 (с). Вычислено для $\text{C}_{70}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{F}_8\text{Mn}_2\text{O}_4\text{P}_2$, %: C, 64.35; H, 4.32; Mn, 8.41; P, 4.74. Найдено, %: C, 64.81; H, 4.29; Mn, 8.40; P, 4.81.

Синтез тетрафторбората $\{\kappa^1\text{-}[(3,3\text{-дифенил-1-алленил)дифенилфосфониометил]дифенилфосфин}\}$ дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)марганца
 $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\leftarrow\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2\text{-C}(\text{H})=\text{C}=\text{CPh}_2)]\text{BF}_4^-$ **(Mn15)**

К охлажденному до -70°C раствору 75,4 мг (0,1 ммоль) **Mn11e** в 2 мл CH_2Cl_2 прибавляли при перемешивании 23 мкл (0,167 ммоль) $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$. Реакционную смесь перемешивали при охлаждении баней из сухого льда 30 мин, а затем добавляли 15 мл эфира и 10 мл гексана. Выпавшие темно-желтый

кристаллический осадок отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали током аргона, а затем в вакууме масляного насоса. Получено 75 мг (89%) комплекса **Mn15**. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , см^{-1}): 1940 (с., CO), 1866 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , 25°C , δ , м.д.): 4.28 (с, 5H, Cp), 4.80 (д.д, 2H, $J_{\text{P1,H}}=7.8$ Гц, $J_{\text{P2,H}}=15.9$ Гц, CH_2), 6.79 (д, 1H, $J_{\text{P,H}}=10.3$ Гц, $=\text{CH}$), 6.84–7.80 (м, 30H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6 , 25°C , δ , м.д.): 18.33 (с, 1P, $\text{P}^+\text{Ph}_2\text{CH}_2$), 84.82 (с, 1P, $\text{P}-\text{Mn}$).

Синтез $\{1\text{-метилдифенилфосфонио-3-фенилалленил}\}$ дикарбонил($\eta^5\text{-циклопентадиенил}$)манганата(I) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^- - \text{C}^+(\text{PPh}_2\text{Me})=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn16в**)

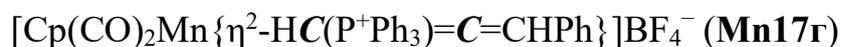
К охлажденному до -70°C раствору 145,6 мг (0,45 ммоль) стирил(этокси)карбенового комплекса $\text{CpMn}(\text{CO})_2=\text{C}(\text{OEt})-(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям 1,13 мл 1 М раствора BCl_3 (1,12 ммоль) в гексане. Смесь светлела и наблюдалось выпадение ярко-оранжевого осадка. Полученную смесь перемешивали 3 ч при -50°C , а затем добавляли 1,5 мл (10,76 ммоль) Et_3N . При этом раствор приобретал темно-коричневую окраску; в ИК-спектре появлялись полосы ν_{CO} 1994, 1940, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1904 см^{-1} , соответствующие комплексу $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn2**). Отогревали до -20°C , добавляли воду и перемешивали еще 20 мин. Водный слой отделяли, а органический слой промывали дважды водой и сушили над MgSO_4 . После фильтрования к фильтрату прибавляли 84 мкл (0,45 ммоль) PPh_2Me и перемешивали 1 ч. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали дважды гексаном и высушивали в вакууме масляного насоса, получая 60 мг (27%) комплекса **Mn16в**. ИК-спектр (гексан, ν , см^{-1}): 1894 (с., CO), 1824 (с., CO).

Синтез тетрафторбората $\{\eta^2\text{-C1,C2-1-метилдифенилфосфонио-3-фенилаллен}\}$ дикарбонил($\eta^5\text{-циклопентадиенил}$)марганца $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})=\text{C}=\text{CHPh}\}]\text{BF}_4^-$ (**Mn17в**)

К охлажденному до -70°C раствору 60 мг (0,12 ммоль) комплекса **Mn16в** в 4 мл дихлорметана прибавляли при перемешивании 28 мкл (0,2 ммоль) $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$. Смесь перемешивали при охлаждении баней из сухого льда в течение 30 мин, после чего прибавляли 20 мл диэтилового эфира. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали в вакууме масляного насоса.

Получено 62 мг (89%) комплекса **Mn17в** в виде желтого порошка. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 2000 (с., CO), 1950 (с., CO).

Синтез тетрафторбората $\{\eta^2\text{-C1,C2-1-трифенилфосфонио-3-фенилаллен}\}$ дикарбонил($\eta^5\text{-циклопентадиенил}$)марганца



Раствор 800 мг (3,9 ммоль) ЦТМ и 515 мг (3,9 ммоль) $\text{HC}\equiv\text{C-CPh}(\text{H})\text{OH}$ в 150 мл Et_2O облучали при охлаждении (-20°C) в фотохимическом реакторе с внутренним облучением в течение 20 мин. Образовавшийся коричневый раствор перенесли в колбу Шленка на 350 мл, к смеси добавили при охлаждении (-20°C) 540 мкл (632 мг, 3,9 ммоль) $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ и перемешивали смесь при комнатной температуре в течение 30 мин. К образовавшейся взвеси добавили 1,022 г (3,9 ммоль) PPh_3 . Смесь перемешивали в течение 1 ч. Затем выпавший желто-коричневый осадок отфильтровали, растворили в минимальном количестве CH_2Cl_2 и хроматографировали на колонке с силикагелем ($1,5\times 10$ см) при охлаждении (-20°C). Смесью ацетон– CH_2Cl_2 (1 : 20) элюировали желтую фракцию, из которой после упаривания и перекристаллизации выделено ~600 мг (24%) комплекса **Mn17г** в виде желтых кристаллов. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 2002 с, 1952 с (CO). ЯМР ^1H (acetone- d_6 , δ , м.д.): 4.56 (м, 1H, =CHP), 5.39 (с, 1H, Cr), 6,9-7,23 (м, 5H, Ph), 7.5 (д, 1H, $J_{\text{H,P}} = 3,4$ Гц, =CHPh), 7,6-7,9 (м, 15H, P^+Ph). ЯМР ^{31}P (acetone- d_6 , δ , м.д.): 25,15 (с). Монокристаллы **Mn17г**, пригодные для РСА, получали кристаллизацией из смеси ацетон-эфир (1:5).

*IV.2.3. Реакции винилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4** и **Re3**) с фосфитами, фосфонитами и фосфинитами*

*IV.2.3.1. Реакции винилиденового комплекса **Mn4** с P-OR нуклеофилами*

*Синтез (Z)-(1-триметоксифосфонио-2-фенилвинил)дикарбонил($\eta^5\text{-циклопентадиенил}$)-манганата(I) (Z)- $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}[\text{P}^+(\text{OMe})_3]=\text{CHPh}$ (**Mn18a**)*

К охлаждаемому до -25°C раствору 20 мг (0,072 ммоль) **Mn4** в 2 мл гексана добавляли по каплям 8,5 мкл (0,072 ммоль) $\text{P}(\text{OMe})_3$. Реакционную смесь взбалтывали и выдерживали в морозильнике при температуре около -25°C на протяжении 48 ч. Выпавшие красно-оранжевые кристаллы отделяли от маточника

декантацией и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 20 мг (69%) аддукта **Mn18a**. ИК-спектр (толуол, ν , см^{-1}): 1900 (с., CO), 1832 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 3.22 (д, 9H, $^3J_{\text{H,P}} = 10.8$ Гц, POCH_3), 4.30 (с, 5H, Cp), 7.06 (т, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Гц, $H_{\text{пара}}$ Ph), 7.31 (д.д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Гц, $H_{\text{мета}}$ Ph), 8.17 (д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Гц, $H_{\text{орто}}$ Ph), 8.55 (д, 1H, $^3J_{\text{P,H}} = 43.8$ Гц, = CHPh). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 37.24 ($\text{P}^+(\text{OMe})_3$).

Синтез (Z) - $(1\text{-триэтоксифосфонио-2-фенилвинил})$ дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)манганата(I) $(Z)\text{-Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^- \text{-C}[\text{P}^+(\text{OEt})_3]=\text{CHPh}$ (**Mn186**)

Комплекс **Mn186** был получен по аналогии с **Mn18a** с выходом 51 мг (71%) в виде оранжево-красных кристаллов из раствора 45 мг комплекса **Mn4** (0,162 ммоль) в 6 мл гексана и 29 мкл (28,1 мг, 0,170 ммоль) $\text{P}(\text{OEt})_3$. ИК-спектр (толуол, ν , см^{-1}): 1896 (с., CO), 1828 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 0.99 (т, 9H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Гц, POCH_2CH_3), 3.83 (квинтет (д.квартетов), 6H, POCH_2CH_3), 4.34 (с, 5H, Cp), 7.12 (т, 1H, $H_{\text{пара}}$ Ph перекрывается с сигналом растворителя), 7.32 (д.д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Гц, $H_{\text{мета}}$ Ph), 8.21 (д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Гц, $H_{\text{орто}}$ Ph), 8.64 (д, 1H, $^3J_{\text{P,H}} = 43.5$ Гц, = CHPh). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 33.96 ($\text{P}^+(\text{OEt})_3$). Элементный анализ осложнен быстрым гидролизом **Mn186** на воздухе, однако строение молекулы **Mn186** было подтверждено методом РСА.

Синтез (Z) - $(1\text{-триизопропоксифосфонио-2-фенилвинил})$ дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)манганата(I) $(Z)\text{-Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^- \text{-C}[\text{P}^+(\text{O}^i\text{Pr})_3]=\text{CHPh}$ (**Mn18b**)

Комплекс **Mn18b** был получен по аналогии с **Mn18a** с выходом 59 мг (75%) в виде оранжево-красных кристаллов из раствора 45 мг комплекса **Mn4** (0,162 ммоль) в 4 мл гексана и 40 мкл (0,162 ммоль) $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$. ИК-спектр (толуол, ν , см^{-1}): 1896 (с., CO), 1828 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 1.13 (д, 18H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Гц, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.36 (с, 5H, Cp), 4.82 (м, 3H, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), 7.13 (т, 1H, $H_{\text{пара}}$ Ph перекрывается с сигналом C_6D_6), 7.34 (д.д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, $H_{\text{мета}}$ Ph), 8.20 (д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, $H_{\text{орто}}$ Ph), 8.62 (д, 1H, $^3J_{\text{P,H}} = 44.0$ Гц, = CHPh). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 32.87 ($\text{P}^+(\text{OPr}^i)_3$)

Синтез (Z) - $(1\text{-фенилдиэтоксифосфонио-2-фенилвинил})$ дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)манганата(I) $(Z)\text{-Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^- \text{-C}[\text{P}^+(\text{Ph}(\text{OEt})_2)]=\text{CHPh}$ (**Mn18g**)

Комплекс **Mn18g** был получен по аналогии с **Mn18a** с выходом 43 мг (74%) в виде оранжевых кристаллов из раствора 34 мг (0,122 ммоль) комплекса **Mn4** в 3 мл гексана и 425 мкл (0,128 ммоль) $\text{PPh}(\text{OEt})_2$. ИК-спектр (толуол, ν , см^{-1}): 1900 (с., CO), 1828 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 0.92 (т, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Гц, POCH_2CH_3), 3.33–3.46 (2 д.квар., 2H, POCH_2CH_3), 3.67–3.80 (2 д.квар., 2H, POCH_2CH_3), 3.92 (2 перекрывающихся синглета, 5H, Cp), 7.06 (м, 3H, $H_{\text{пара}}$ и $H_{\text{мета}}$ из PPh), 7.12 (м, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Гц, $H_{\text{пара}}$ из $=\text{CHPh}$), 7.36 (д.д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, $H_{\text{мета}}$ из $=\text{CHPh}$), 7.81–7.88 (2 м, 2H, $H_{\text{орто}}$ из PPh), 8.34 (д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, $H_{\text{орто}}$ Ph), 9.05 (д, 1H, $^3J_{\text{P,H}} = 40.8$ Гц, $=\text{CHPh}$). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 38.05, 38.2 (по одному 1P от двух изомеров, $\text{P}^+\text{Ph}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$). Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{MnPO}_4$, %: C, 63.03; H, 5.50. Найдено, %: C, 62.94; H, 5.41.

*IV.2.3.2. Реакции винилиденового комплекса **Re3** с P–OR нуклеофилами*
 Синтез (Z)-(1-триметоксифосфонио-2-фенилвинил)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)рената(I) (Z)- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}^- - \text{C}[\text{P}^+(\text{OMe})_3] = \text{CHPh}$ (**Re8a**)

К красному раствору 42,5 мг (0,104 ммоль) **Re3** в 3 мл гексана прибавляли по каплям и при перемешивании 13,5 мкл (0,1144 ммоль) $\text{P}(\text{OMe})_3$. Смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре, а затем выдерживали 24 ч в морозильнике при -25 °C. Выпавшие оранжевые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным пентаном и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 46 мг (83%) аддукта **Re8a** в виде ярко-оранжевых кристаллов. ИК-спектр (толуол, ν , см^{-1}): 1896 (с., CO), 1824 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 3.32 (д, 9H, $^3J_{\text{P,H}} = 11.3$ Гц, POCH_3), 4.72 (с, 5H, Cp), 7.10 (т, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Гц, $H_{\text{пара}}$ Ph), 7.22 (д.д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, $H_{\text{мета}}$ Ph), 7.99 (д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, $H_{\text{орто}}$ Ph), 8.45 (д, 1H, $=\text{CH}$, $^3J_{\text{P,H}} = 40.6$ Гц). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 35.01 (с, $-\text{P}^+(\text{OMe})_3$). Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{PRe}$, %: C, 40.52; H, 3.78. Найдено, %: C, 40.50; H, 3.72. Строение молекулы **Re8a** было также подтверждено методом РСА. Комплекс **Re8a** оказался достаточно устойчивым на воздухе и медленно превращался в соответствующий фосфорилстирольный комплекс $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-E-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{HP})(\text{O})(\text{OMe})_2\}$ (**Re9a**): выдерживание остатка после упаривания раствора в течение 3 суток на

воздухе при комнатной температуре приводило к полному превращению **Re8a** в **Re9a**. ИК-спектр (толуол, ν , см^{-1}): 1984 (с., CO), 1916 (с., CO). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 36.99 (с, $\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$).

*Синтез (Z)-(1-триэтоксифосфонио-2-фенилвинил)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)рената(I) (Z)-Cr(CO) $_2$ Re $^-$ -C[P $^+$ (OEt) $_3$] = CHPh (**Re8b**)*

К раствору 40 мг (0,098 ммоль) комплекса **Re3** в 3 мл гексана прибавляли 18,6 мкл (18 мг, 0.108 ммоль) $\text{P}(\text{OEt})_3$ и перемешивали смесь в течение 2,5 ч. За ходом реакции наблюдали методом ИК-спектроскопии по исчезновению полос **Re3**. Реакционную смесь охлаждали до -25°C и выдерживали в течение 24 ч при этой температуре. Выпавший ярко-оранжевый осадок отфильтровывали, промывали холодным петролейным эфиром и высушивали током аргона. Получено 44 мг (78%) аддукта **Re8b** в виде светло-желтых кристаллов. ИК-спектр (гексан, ν , см^{-1}): 1900 (с., CO), 1830 (с., CO); (CH_2Cl_2 , ν , см^{-1}): 1885 (с., CO), 1815 (с., CO); (C_6H_6 , ν , см^{-1}): 1890 (с., CO), 1820 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 1.08 (т, 9H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Гц, POCH_2CH_3), 4.00 (д.квар., 6H, $^3J_{\text{H,H}} \approx ^3J_{\text{P,H}} \approx 7.0$ Гц, POCH_2CH_3), 4.85 (с, 5H, Cr), 7.15 (т, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Гц, $H_{\text{пара}}$ Ph), 7.32 (д.д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Гц, $H_{\text{мета}}$ Ph), 8.17 (д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, $H_{\text{орто}}$ Ph), 8.70 (д, 1H, =CHPh, $^3J_{\text{P,H}} = 41.2$ Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 15.65 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 6.9$ Гц, POCH_2CH_3), 65.40 (д, POCH_2CH_3 , $^2J_{\text{C,P}} = 8.4$ Гц), 84.31 (с, Cr), 120.55 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 62.0$ Гц, =Cr), 127.22 (с, $C_{\text{пара}}$ Ph), 129.22 (д, $^4J_{\text{C,P}} = 2.3$ Гц, $C_{\text{орто}}$ Ph), 142.71 (д, $^2J_{\text{C,P}} = 42.8$ Гц, =CHPh), 158.28 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 10.7$ Гц, $C_{\text{инко}}$ Ph), 208.5 (с, CO). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 32.0 (с, $\text{P}^+(\text{OEt})_3$). Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{PRe}$, %: C, 43.82; H, 4.55. Найдено, %: C, 43.67, H, 4.55. Строение молекулы **Re8b** было также подтверждено методом РСА.

*Синтез (Z)-(1-триизопропоксифосфонио-2-фенилвинил)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)рената(I) (Z)-Cr(CO) $_2$ Re $^-$ -C[P $^+$ (OPr i) $_3$] = CHPh (**Re8b**)*

К раствору 20 мг (0,049 ммоль) комплекса **Re3** в 1 мл гексана прибавляли 13 мкл (11 мг, 0.053 ммоль) $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ и перемешивали смесь 2 ч. Реакционную смесь выдерживали 12 ч при температуре 5°C . Выпавший ярко-оранжевый осадок отфильтровывали, промывали холодным петролейным эфиром и высушивали в

вакууме масляного насоса. Получено 26 мг (86%) **Re8в** в виде ярко-желтых кристаллов. ИК-спектр (гексан, ν , см^{-1}): 1895 (с., CO), 1825 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 1.23 (д, 18H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Гц, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.82 (с, 5H, Cp), 5.11 (м, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$) 7.15 (т, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Гц, $H_{\text{пара}}$ Ph), 7.31 (д,д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Гц, $H_{\text{мета}}$ Ph), 8.09 (д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, $H_{\text{орто}}$ Ph), 8.69 (д, 1H, $^3J_{\text{P,H}} = 40.5$ Гц, $=\text{CHPh}$). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 29.56 [$\text{P}^+(\text{OPr}^i)_3$]. Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 23.74 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 4.5$ Гц, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), 75.92 (д, $^2J_{\text{C,P}} = 9.8$ Гц, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), 84.31 (с, Cp), 123.13 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 62.7$ Гц, $\text{PC}=\text{CHPh}$), 127.09 (с, $C_{\text{пара}}$ Ph), 129.42 (д, $^4J_{\text{C,P}} = 1.5$ Гц, $C_{\text{орто}}$ Ph), 143.43 (д, $^2J_{\text{C,P}} = 41.6$ Гц, $=\text{CHPh}$), 157.80 (д, $^3J_{\text{P,H}} = 11.3$ Гц, $C_{\text{инсо}}$ Ph), 209.14 (с, CO). Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{PRe}$, %: C, 46.67; H, 5.22. Найдено, %: C, 46.60; H, 5.25.

Синтез (Z) - $(1\text{-диэтоксифенилфосфонио-2-фенилвинил})\text{дикарбонил}(\eta^5\text{-циклопентадиенил})\text{рената}(I)$ $(Z)\text{-Cp}(\text{CO})_2\text{Re}^-\text{C}[\text{P}^+\text{Ph}(\text{OEt})_2]=\text{CHPh}$ (**Re8г**)

К раствору 20 мг (0.049 ммоль) **Re3** в 3 мл гексана добавляли 10,7 мкл (11 мг, $d_{25} = 1,032$ г/мл, 0,056 ммоль) $\text{PhP}(\text{OEt})_2$. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре и выдерживали 2 ч при -25°C . Выпавшие светло-желтые кристаллы отфильтровывали, промывали холодным петролейным эфиром и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 27 мг (91%) аддукта **Re8г** в виде светло-желтых кристаллов. ИК-спектр (гексан, ν , см^{-1}): 1900 (с., CO), 1835 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 1.04 (т, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 3.56 (м, 2H, OCH_2CH_3), 3.94 (м, 2H, OCH_2CH_3), 4.51 (с, 5H, Cp), 7.10–7.16 (м, 3H, $H_{\text{мета}}$ и $H_{\text{пара}} = \text{CHPh}$); 7.2 (т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, $H_{\text{пара}}$ PPh); 7.37 (д,д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, $H_{\text{мета}}$ PPh); 7.93 (м, 2H, $H_{\text{орто}}$ PPh), 8.39 (д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Гц, $H_{\text{орто}} = \text{CHPh}$), 9.07 (д, 1H, $^3J_{\text{P,H}} = 38.1$ Гц, $=\text{CHPh}$). Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{PRe}$, %: C, 49.42; H, 4.31. Найдено, %: C, 49.50; H, 4.37.

Синтез (Z) - $(1\text{-этоксидифенилфосфонио-2-фенилвинил})\text{дикарбонил}(\eta^5\text{-циклопентадиенил})\text{рената}(I)$ $(Z)\text{-Cp}(\text{CO})_2\text{Re}^-\text{C}[\text{P}^+\text{Ph}_2(\text{OEt})] = \text{CHPh}$ (**Re8д**)

К раствору 40 мг (0,098 ммоль) винилиденового комплекса **Re3** в 1 мл гексана прибавляли 23,5 мкл (25 мг, $d_{25} = 1,066$ г/мл, 0,109 ммоль) этил дифенилфосфинита $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч.

Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 48 мг (77%) аддукта **Re8д** в виде светло-желтого порошка. ИК-спектр (гексан, ν , см^{-1}): 1902 (с., CO), 1835 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 0.89 (т, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 3.43 (д.квар., 2H, $^3J_{\text{H,H}} \approx ^3J_{\text{P,H}} \approx 6.4$ Гц, POCH_2CH_3), 4.44 (с, 5H, Cp), 7.11–7.23 ($H_{\text{пара}}$ Ph; $H_{\text{мета}}$ и $H_{\text{пара}}$ PPh), 7.39 (д.д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Гц, $H_{\text{мета}}$ Ph), 8.02 (д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, $H_{\text{орто}}$ PPh), 8.06 (д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Гц, $H_{\text{орто}}$ PPh), 8.37 (д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, $H_{\text{орто}}$ Ph), 8.75 (д, 1H, $^3J_{\text{P,H}} = 39.0$ Гц, $=\text{CHPh}$). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 32.28 (с, $\text{P}^+\text{Ph}_2(\text{OEt})$). Вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{PRe}$, %: C, 54.45; H, 4.10. Найдено, %: C, 54.40; H, 4.12.

IV.2.3.3 η^2 -Фосфорилалкеновые комплексы марганца и рения

Синтез (η^2 -*E*)-1-диизопропоксифосфорил-2-фенилэтилен)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)марганца $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-E-Ph(H)C=CHP(O)(OPr}^i)_2\}$ (**Mn19в**)

К охлажденному до -25°C раствору 45 мг (0,162 ммоль) комплекса **Mn4** в 4 мл гексана добавляли 40 мкл (33,8 мг, $d_{25} = 0,844$ г/мл, 0,162 ммоль) триизопропилфосфита. Реакционную смесь взбалтывали и выдерживали при температуре -25°C на протяжении 24 ч. Выпавшие красные кристаллы $Z\text{-Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}[\text{P}^+(\text{OPr}^i)_3]=\text{CHPh}$ (**Mn18в**) отделяли от маточного раствора и высушивали в вакууме масляного насоса. Желто-оранжевые кристаллы растворяли в толуоле и выдерживали на протяжении 24 ч при комнатной температуре. Мониторинг методом ИК-спектроскопии показал полное исчезновение полос поглощения квазифосфониевого аддукта **Mn18в** в металл-карбонильной области. Раствор упаривали досуха, остаток промывали пентаном и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 54 мг (75%) комплекса **Mn19в** в виде желтого порошка. ИК-спектр (толуол, ν , см^{-1}): 1980 (с., CO), 1924 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 1.13 (д, 18H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Гц, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.41 (с, 5H, Cp), 4.67, 4.71 (2 м, 2H, CH(P)=CHPh), 4.82 (м, 2H, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.91 (т, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Гц, $H_{\text{орто}}$ Ph), 6.95 (т, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Гц, $H_{\text{пара}}$ Ph), 7.06 (д.д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $H_{\text{мета}}$ Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 25°C ,

δ , м.д.): 32.00 ($P(O)(OPr^i)_2$). Вычислено для $C_{21}H_{26}MnO_5P$, %: С, 56.77; Н, 5.90. Найдено, %: С, 56.96; Н, 5.97.

η^2 -Фосфорилалкеновые комплексы $Cp(CO)_2Mn\{\eta^2-(E)-Ph(H)C=CHP(O)(OR)R^1\}$ (**Mn19a,б,г**) были получены количественно выдерживанием соответствующих цвиттер-ионных квазифосфониевых аддуктов **Mn18a,б,г** в подходящем растворителе, как описано ниже:

Комплекс $(Z)-Cp(CO)_2Mn^-C[{}^+P(OMe)_3]=CHPh$ (**Mn18a**) при выдерживании в растворе толуола медленно (24 ч) превращался в соответствующий η^2 -фосфорилалкеновый комплекс $Cp(CO)_2Mn\{\eta^2-Ph(H)C=CHP(O)(OMe)_2\}$ (**Mn19a**). ИК-спектр (толуол, ν , cm^{-1}): 1980 (с., CO), 1924 (с., CO). Спектр ЯМР ${}^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 36.60 ($P(O)(OCH_3)_2$).

Комплекс $(Z)-Cp(CO)_2Mn^-C[{}^+P(OEt)_3]=CHPh$ (**Mn18б**) при выдерживании в растворе толуола (24 ч) или в сухом виде на воздухе медленно превращался в η^2 -фосфорилалкеновый комплекс $Cp(CO)_2Mn\{\eta^2-Ph(H)C=CHP(O)(OEt)_2\}$ (**Mn19б**). ИК-спектр (толуол, ν , cm^{-1}): 1980 (с., CO), 1924 (с., CO). Спектр ЯМР ${}^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 33.65 ($P(O)(OCH_2CH_3)_2$).

Комплекс $(Z)-Cp(CO)_2Mn^-C[{}^+PPh(OEt)_2]=CHPh$ (**Mn18г**) оказался достаточно устойчивым к гидролизу под действием следов воды, присутствующих в органических растворителях, и не подвергался изменениям при выдерживании в толуоле в течение 2 ч и ацетонитриле в течение 20 мин в флюоритовой кювете для ИК-измерений, но при растворении в ацетоне медленно (18 ч в кювете из CaF_2) превращался в соответствующий η^2 -фосфорилалкеновый комплекс $Cp(CO)_2Mn\{\eta^2-E-Ph(H)C=CHP(O)(Ph)OEt\}$ (**Mn19г**). ИК-спектр (ацетон, ν , cm^{-1}): 1980 (с., CO), 1920 (с., CO).

η^2 -Фосфорилалкеновые комплексы рения могут быть получены удобным способом при длительном выдерживании смеси винилиденового комплекса **Re3** и $P-OR$ нуклеофила в гексане (методика I) или путем разбавления перемешиваемого реакционного раствора влажным диэтиловым эфиром (методика II).

Синтез $(\eta^2\text{-}(E)\text{-}1\text{-диэтоксифосфорил-}2\text{-фенилэтилен})\text{дикарбонил}(\eta^5\text{-циклопентадиенил})\text{рения } \text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-}(E)\text{-Ph(H)C=CHP(O)(OEt)}_2\}$ (**Re96**)

I. К раствору 20 мг (0,049 ммоль) винилиденового комплекса **Re3** в 3 мл гексана добавляли 9,5 мкл (9 мг, $d_{25} = 0,969$ г/мл, 0,054 ммоль) P(OEt)_3 и выдерживали реакционную смесь в течение 76 ч при комнатной температуре. Выпавший светло-бежевый осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. 22 мг (80%) комплекса **Re96** в виде серовато-белых кристаллов.

II. Раствор 20 мг (0,049 ммоль) комплекса **Re3** и 9,5 мкл (0,054 ммоль) P(OEt)_3 в 1 мл сухого диэтилового эфира перемешивали 2,5 ч при комнатной температуре, а затем разбавляли 2 мл диэтилового эфира. Добавляли 50 мкл (2,8 ммоль) дегазированной воды и смесь перемешивали 24 ч. Полученный раствор пропускали через слой силикагеля (0,5 см) и высушивали на вакууме досуха. Остаток перекристаллизовывали из гексана. Получено 20 мг (72%) комплекса **Re96** в виде серовато-белых игольчатых кристаллов. ИК-спектр (гексан, ν , см^{-1}): 1996 (с., CO), 1926 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 1.08 (т, 3H, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц), 1.27 (т, 3H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц), 3.15 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Гц, $^2J_{\text{P,H}} = 2.8$ Гц, =CHP), 4.03 (м, 2H, POCH_2CH_3), 4.16 (д.квар., 2H, POCH_2CH_3), 4.58 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Гц, $^3J_{\text{P,H}} = 17.8$ Гц, =CHPh), 5.00 (с, 5H, Cr), 6.97–7.36 (м, 5H, $H_{\text{орто}}$, $H_{\text{мета}}$ и $H_{\text{пара}}$ Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 35.0 (P(O)(OEt)_2). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 16.38 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 5.7$ Гц, POCH_2CH_3), 16.60 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 6.4$ Гц, POCH_2CH_3), 21.33 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 179.8$ Гц, =CHP), 35.67 (д, $^2J_{\text{C,P}} = 4.9$ Гц, =CHPh), 61.38 (д, $^2J_{\text{C,P}} = 7.1$ Гц, POCH_2CH_3), 61.60 (д, $^2J_{\text{C,P}} = 5.7$ Гц, POCH_2CH_3), 87.95 (с, Cr), 125.85 (с, $C_{\text{пара}}$ Ph), 125.94 (с, $C_{\text{мета}}$ Ph), 128.67 (с, $C_{\text{орто}}$ Ph), 145.89 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 7.8$ Hz, $C_{\text{инсо}}$ Ph), 199.85 (с, CO), 203.21 (с, CO). Вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{PRe}$, %: C, 41.68; H, 4.05. Найдено, %: C, 41.60; H, 4.01.

Синтез $(\eta^2\text{-}(E)\text{-}1\text{-диизопропоксифосфорил-}2\text{-фенилэтилен})\text{дикарбонил}(\eta^5\text{-циклопентадиенил})\text{рения } \text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-}(E)\text{-Ph(H)C=CHP(O)(OPr}^i\text{)}_2\}$ (**Re9в**)

К раствору 20 мг (0,049 ммоль) винилиденового комплекса **Re3** в 3 мл гексана добавляли 12 мкл (10,1 мг, $d_{25} = 0,844$ г/мл, 0,049 ммоль) $\text{P(OPr}^i\text{)}_3$ и реакционную смесь перемешивали 65 ч при комнатной температуре. Выпавший

светло-бежевый осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Получено 23 мг (85%) комплекса **Re9в** в виде серовато-белых кристаллов. ИК-спектр (гексан, ν , cm^{-1}): 1995 (с., CO), 1930 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 1.13 (д, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Гц, POCHCH_3), 1.27 (д, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Гц, POCHCH_3), 1.37 (д, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Гц, POCHCH_3), 1.38 (д, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Гц, POCHCH_3), 3.18 (д,д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 11.0$ Гц, $^2J_{\text{P,H}} = 2.1$ Гц, =CHP), 4.58 (д,д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 11.0$ Гц, $^3J_{\text{P,H}} = 17.9$ Гц, =CHPh), 4.79 (м, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.04 (с, 5H, Cp), 7.00 (т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, $H_{\text{пара}}$ Ph), 7.03 (д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Гц, $H_{\text{орто}}$ Ph), 7.20 (д,д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, $H_{\text{мета}}$ Ph). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 23.01 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 4.9$ Гц, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), 23.08 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 180.9$ Hz, =CHP), 23.79 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 4.2$ Гц, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.09 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 3.8$ Гц, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.33 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 4.2$ Гц, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), 35.45 (д, $^2J_{\text{C,P}} = 5.7$ Гц, =CHPh), 69.42 (д, $^2J_{\text{C,P}} = 7.2$ Гц, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), 69.87 (д, $^2J_{\text{C,P}} = 5.3$ Гц, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), 87.84 (с, Cp), 125.73 (с, $C_{\text{пара}}$ Ph), 125.85 (с, $C_{\text{мета}}$ Ph), 128.65 (с, $C_{\text{орто}}$ Ph), 146.00 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 7.9$ Гц, $C_{\text{ипсо}}$ Ph), 199.96 (с, CO), 203.09 (с, CO). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 32.5 ($\text{P}(\text{O})(\text{OPr}^i)_2$). Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{PRe}$, %: C, 43.82; H, 4.55. Найдено, %: C, 44.03; H, 4.54.

*Синтез (η^2 -(E)-1-этокси(фенил)фосфорил-2-фенилэтилен)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)рения $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-(E)-Ph(H)C}=\text{C(H)P}(\text{O})(\text{OEt})\text{Ph}\}$ (**Re9г**)*

Раствор 20 мг (0,049 ммоль) комплекса **Re3** и 9,4 мкл (9,7 мг, $d_{25} = 1,032$ г/мл, 0,049 ммоль) $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ в 1 мл сухого диэтилового эфира перемешивали в течение 2,5 ч при комнатной температуре. Полученный раствор разбавляли 2 мл диэтилового эфира, добавляли 50 мкл (2,8 ммоль) дегазированной воды и смесь перемешивали 24 ч. Полученную смесь пропускали через слой силикагеля (0,5 см) и упаривали досуха в вакууме водоструйного насоса. Остаток перекристаллизовывали из гексана, получая 23 мг (82%) комплекса **Re9г** в виде серовато-белых игольчатых кристаллов. ИК-спектр (толуол, ν , cm^{-1}): 1990 (с., CO), 1920 (с., CO). Вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PRe}$, %: C, 47.66; H, 3.83. Найдено, %: C, 47.85; H, 3.96. Соотношение основного изомера к минорному составило $\sim 70:30$.

Основной диастереомер **Re9г**. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 1.06 (т, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Гц, CH_3), 3.24 (д,д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 10.8$ Гц, $^2J_{\text{P,H}} = 4.3$ Гц, =CHP), 4.01 (м,

2H, POCH_2CH_3), 4.82 (с, 5H, Cp), 4.85 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 10.8$ Гц, $^3J_{\text{P,H}} = 16.0$ Гц, $=\text{CHPh}$), 6.9–8.2 (м, 10 H, CHPh и PPh). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 43.0 (с, P(O)(OEt)Ph).

Минорный диастереомер **Re9г**. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 0.90 (т, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Гц, CH_3), 3.16 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 11.2$ Гц, $^2J_{\text{P,H}} = 4.1$ Гц, $=\text{CHP}$), 3.93 (м, 2H, POCH_2CH_3), 4.59 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 11.2$ Гц, $^3J_{\text{P,H}} = 17.1$ Гц, $=\text{CHPh}$), 5.16 (с, 5H, Cp), 6.9–8.2 (м, 10H, CHPh и PPh). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 42.6 (с, P(O)(OEt)Ph).

*Синтез (η^2 -(E)-1-дифенилфосфорил-2-фенилэтилен)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)рения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2$ -(E)- $\text{Ph(H)C}=\text{C(H)P(O)Ph}_2\}$ (**Re9д**)*

К раствору 20 мг (0,031 ммоль) комплекса **Re8д** в 3 мл бензола добавляли 50 мкл (2.8 ммоль) дегазированной воды и смесь перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Полученный раствор пропускали через слой силикагеля (0,5 см) и упаривали досуха в вакууме водоструйного насоса. Остаток перекристаллизовывали из гексана. Получено 15,4 мг (81%) комплекса **Re9д** в виде белых игольчатых кристаллов. ИК-спектр (толуол, ν , cm^{-1}): 1990 (с., CO), 1920 (с., CO), 1176 (с., $\text{P}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 3.64 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 11.1$ Гц, $^2J_{\text{P,H}} = 14.3$ Гц, $=\text{CHP(O)}$), 4.87 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 11.1$ Гц, $^3J_{\text{P,H}} = 15.6$ Гц, $=\text{CHPh}$), 5.02 (с, 5H, Cp), 6.97–8.13 (м, 15H, $=\text{CHPh}$, PPh_2). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 27.45 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 90.6$ Гц, $=\text{CHP}$), 33.66 (с, $=\text{CHPh}$), 87.33 (с, Cp), 131.44–125.83 (6 с, $C_{\text{орто}}$, $C_{\text{мета}}$ и $C_{\text{пара}}$ из $=\text{CHPh}$ и PPh), 135.71 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 103.5$ Гц, $C_{\text{ипсо PPh}}$), 138.23 (д, $^1J_{\text{C,P}} = 96.7$ Гц, $C_{\text{ипсо PPh}}$), 146.05 (д, $^3J_{\text{C,P}} = 5.3$ Гц, $C_{\text{ипсо}}$ из CHPh), 200.30 (с, CO), 203.44 (s, CO). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 33.8 (P(O)Ph_2).

*Синтез (η^2 -(E)-1-дейтеро-1-дифенилфосфорил-2-фенилэтилен)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)рения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2$ -(E)- $\text{Ph(H)C}=\text{C(D)P(O)Ph}_2\}$ (**d1-Re9д**)*

18 мг (0,028 ммоль) комплекса **Re8д** растворяли в смеси 2 мл бензола с 30 мг (1,5 ммоль) D_2O . За ходом реакции следили методом ИК-спектроскопии. Согласно ИК-спектрам полное исчезновение **Re8д** (ν_{CO} 1890, 1824 cm^{-1}) происходило за 7 ч и сопровождалось появлением полос ν_{CO} 1990, 1920 cm^{-1} .

Смесь перемешивали на протяжении ночи. Бензольный слой отделяли от избытка D₂O пипеткой Пастера, пропускали через слой силикагеля (2 см) и упаривали досуха. Остаток промывали гексаном (2 × 0,5 мл) и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 16 мг (93%) целевого комплекса **d₁-Re9д** (согласно спектр ЯМР ¹H соотношение D/H составило 65:35). ИК-спектр (бензол, ν, см⁻¹): 1990 (с., CO), 1920 (с., CO), 1177 (с., P=¹⁶O). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, 25°C, δ, м.д.): 3.65 (д.д, 0.35H, ³J_{H,H} = 11.1 Гц, ²J_{P,H} = 14.5 Гц, =CHP(O)), 4.84, 4.89 (2 м, 1H, ³J_{H,H} = 11.1 Гц, ³J_{P,H} = 14.5 Гц, =CHPh), 5.02 (с, 5H, Cp), 6.97–7.32 (м, 11H, =CHPh, *H_{мета}* и *H_{пара}* из PPh₂), 7.88 (уш.м., 2H, *H_{орто}* из PPh₂), 8.13 (д.д, 2H, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, ³J_{H,P} = 9.8 Гц, *H_{орто}* из PPh₂).

Синтез меченого ¹⁸O (η²-(E)-1-дифенилфосфорил-2-фенилэтилен)дикарбонил(η⁵-циклопентадиенил)марганца Cp(CO)₂Re{η²-(E)-Ph(H)C=C(H)P(¹⁸O)Ph₂} (**¹⁸O-Re9д**)

18 мг (0,028 ммоль) комплекса **Re8д** растворяли в 2 мл бензола, в который предварительно вносили 30 мг (1,5 ммоль) H₂¹⁸O. Реакционную смесь перемешивали 7 ч. Бензольный слой отделяли от избытка H₂¹⁸O пипеткой Пастера, пропускали через слой силикагеля (2 см) и упаривали досуха. Остаток промывали гексаном (2 × 0,5 мл) и высушивали в вакууме водоструйного насоса. Получено 15 мг (87%) целевого комплекса **¹⁸O-Re9д** (соотношение ¹⁸O/¹⁶O составило около 60:40 на основании соотношения интенсивности полос колебаний связи P=¹⁸O (1147 см⁻¹) и P=¹⁶O (1178 см⁻¹)). ИК-спектр (бензол, ν, см⁻¹): 1990 (с., CO), 1920 (с., CO), 1178 (ср., P=¹⁶O), 1147 (ср., P=¹⁸O).

Синтез (η²-E-1-дифеноксифосфорил-2-фенилэтилен)дикарбонил(η⁵-циклопентадиенил)рения Cp(CO)₂Re{η²-(E)-Ph(H)C=C(H)P(O)(OPh)₂} (**Re9е**)

Раствор 20 мг (0,049 ммоль) комплекса **Re3** и 14,4 мкл (17 мг, d₂₅ = 1,184 г/мл, 0,055 ммоль) P(OPh)₃ в 3 мл гексана кипятили при перемешивании на протяжении 36 ч. Раствор охлаждали до -25 °C и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Выпавший светло-бежевый осадок отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодных гексаном (3 × 0,5 мл) и высушивали в вакууме водоструйного насоса. Получено 16 мг (50%) комплекса

Re9e в виде серовато-белых кристаллов. ИК-спектр (гексан, ν , см^{-1}): 2000 (с., CO), 1931 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 3.37 (д.д, 1H, $^2J_{\text{P,H}} = 3.5$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Гц, =CHP), 4.45 (д.д, 1H, $^3J_{\text{P,H}} = 19.0$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$ Гц, =CHPh), 4.85 (с, 5H, Cp), 6.78–7.22 (м, 13H, OPh, $H_{\text{мета}}$ и $H_{\text{пара}}$ из =CHPh), 7.68 (д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Гц, $H_{\text{орто}}$ =CHPh). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 29.6 ($\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$). Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{PRe}$, %: C, 50.39; H, 3.45. Найдено, %: C, 50.45; H, 3.51.

IV.2.4. Реакции $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn4** и **Re3**) с ГФС

IV.2.4.1. Реакции комплексов **Mn4** и **Re3** с $\text{HP}(\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ и $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$

Реакция **Mn4** и $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ в ТГФ при комнатной температуре

Раствор 100 мг (0,359 ммоль) винилиденового комплекса **Mn4** и 144 мг (0,377 ммоль) $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ в 5 мл ТГФ перемешивали 4 ч при комнатной температуре. ИК-мониторинг смеси показывает, что уже через 3 мин после растворения исходных реагентов конверсия составляет около 20%, а через 17 мин – 50%. Реакционную смесь концентрировали при пониженном давлении до объема ~1 мл и добавляли ~10 мл гексана. Выпавший осадок отделяли декантацией и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 174,5 мг (74%) η^2 -фосфорилалкенового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-(E)-Ph(H)C=CHP}(\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}$ (**Mn19ж**) в виде аморфного желтого порошка. ИК-спектр (ТГФ, ν , см^{-1}): 1982 (с., CO), 1928 (с., CO), 1644 (сл., C=C из C_6F_5). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , 25°C , δ , м.д.): 4.5–5.3 (уш.с, 7H, Cp перекрывается с сигналами от HC=CH), 7.15 (т., 1H, $H_{\text{пара}}$ из Ph), 7.30 (т, 2H, $H_{\text{мета}}$ из Ph), 7.42 (уш.м, $H_{\text{орто}}$ из Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 17.36. Спектр ЯМР ^{19}F (ацетон- d_6 , δ , м.д.): -103.37 (д.м., 4F, $^4J_{\text{FP}} = 124$ Гц, $F_{\text{мета}}$ из C_6F_5), -90.84 (д.квин., 2F, $^5J_{\text{FP}} = 222.9$ Гц, $F_{\text{пара}}$ из C_6F_5), -74.6 (д.м., 4F, $^3J_{\text{FP}} = 388.6$ Гц, $F_{\text{орто}}$ из C_6F_5).

Реакция **Re3** и $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ в ТГФ при кипячении

Смесь 100 мг (0,244 ммоль) винилиденового комплекса **Re3** и 93,2 мг (0,244 ммоль) $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ растворяли в 5 мл ТГФ и перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Мониторинг методом ИК-спектроскопии в области ν_{CO} показал, что никаких изменений в составе реакционной смеси не происходит. Смесь кипятили с обратным холодильником в ТГФ в течение 4 ч. Раствор

концентрировали и добавляли ~10 мл гексана. Выпавший осадок отделяли декантацией и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 145,4 мг (75%) олефинового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-E-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{CHP}(\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}$ (**Re9ж**) в виде серовато-белого кристаллического порошка. ИК-спектр (ТГФ, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1988 (с., CO), 1920 (с., CO), 1644 (сл., C=C). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 1.78 (квар., 4H, CH_2 из 0.5 ТГФ), 3.61 (т, 4H, O- CH_2 из 0.5 ТГФ), 4.02 (уш.м, 1H, = $\text{CHP}(\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5)_2$), 4.74 (уш.м, 1H, = CHPh), 5.71 (с, 5H, Cr), 7.05 (м, 1H, $H_{\text{пара}}$ из Ph), 7.25, 7.26 (2 уш.с, 4H, $H_{\text{орто}}$ и $H_{\text{мета}}$ из Ph). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 23.89 (с, = CHP), 26.78 (с, 2C, CH_2 из 0.5 ТГФ), 32.90 (с, = CHPh), 68.67 (с, 2C, O- CH_2 из 0.5 ТГФ), 89.84 (с, Cr), 127.15, 127.26, 129.65 (с, C_6F_5), 138.10, 140.48, 144.08 (с, Ph), 146.8, 147.2, 149.7 (д, Ph), 199.72, 204.56 (с, CO). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 16.57. Спектр ЯМР ^{19}F (C_6D_6 , δ , м.д.): -161.6 (д.м., 4F, $^4J_{\text{FP}} = 85.2$ Гц, $F_{\text{мета}}$ из C_6F_5), -149.34 (д.квин., 2F, $^5J_{\text{FP}} = 134.7$ Гц, $F_{\text{пара}}$ из C_6F_5), -133.0 (д.м., 4F, $^3J_{\text{FP}} = 629.6$ Гц, $F_{\text{орто}}$ из C_6F_5). Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{12}\text{F}_{10}\text{O}_3\text{PRe} \times 0.5$ ТГФ, %: C, 42.10; H, 1.95; F, 22.96. Найдено, %: C, 42.34; H, 2.31; F, 22.12. Строение молекулы **Re9ж** было подтверждено также методом РСА.

Реакция Mn4 и Ph₂P(O)H в ТГФ при комнатной температуре

К раствору 100 мг (0,359 ммоль) винилиденового комплекса **Mn4** в 5 мл ТГФ добавляли 79,9 мг (0,395 ммоль) Ph₂P(O)H. Смесь перемешивали при комнатной температуре. Мониторинг методом ИК-спектроскопии показал, что через 170 мин после добавления фосфиноксида реакция прошла примерно на 50% (интенсивности полос **Mn4** и продукта становятся примерно равными). Через 3 ч перемешивания глубина вишневой окраски раствора ослабевала (раствор становился красно-коричневым) и появлялся белый осадок, который постепенно увеличивался в объеме в результате набухания. После перемешивания на протяжении ночи смесь загустела и приобрела коричневую окраску с белыми вкраплениями. Остаток экстрагировали 25 мл ТГФ, раствор отделяли от нерастворимого белого осадка. Коричневый фильтрат упаривали. Получено 64,6 мг желтого остатка. В ИК-спектре полученного продукта присутствуют две основные полосы 1976 и 1920 см^{-1} , соответствующие $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-E-$

$\text{Ph(H)C=CHP(O)Ph}_2\}$ (**Mn19д**), и набор еще нескольких полос в металкарбонильной области (2015, 1992, 1944 cm^{-1}), причем продукт с полосами 1976 и 1920 cm^{-1} оказывается менее устойчивым: при длительном нагревании интенсивность его полос уменьшается. Концентрированный раствор полученного продукта в ТГФ или толуоле при охлаждении застывает, что затрудняет его переосаждение или перекристаллизацию. Такой эффект скорее всего связан с наличием небольшого количества посторонней примеси $\text{Ph}_2\text{P(O)CH}_2\text{CH(Ph)P(O)Ph}_2$, являющейся продуктом присоединения второй молекулы $\text{Ph}_2\text{P(O)H}$ и легко набухающей в органических растворителях. ИК-спектр (ТГФ, ν/cm^{-1}): 1976 (с., CO), 1920 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d^6 , 25°C, δ , м.д.): 3.99 (уш.м, 1H, =CHP(O)Ph₂), 4.55 (уш.м, 1H, =CHPh), 4.71 (с, 5H, Cp), 7.08-8.19 (м, 15 H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ацетон- d^6 , 25°C, δ , м.д.): 30.64.

Реакция Mn4 и Ph₂P(O)H в ТГФ в присутствии Et₃N при комнатной температуре

Смесь 100 мг фенилвинилиденового комплекса марганца **Mn4** (0,359 ммоль) и 79,9 мг (0,395 ммоль) $\text{Ph}_2\text{P(O)H}$ растворяли в 5 мл ТГФ. К раствору добавляли 50,0 мкл (36,3 мг, $d_{25} = 0,726$ г/мл, 0,359 ммоль) Et_3N . По данным ИК-спектроскопии через 147 мин после добавления фосфиноксида реакция прошла примерно на 50% (интенсивности полос **Mn4** и η^2 -фосфорилолефинового продукта **Mn19д** становятся примерно равными). Максимальная концентрация **Mn19д** наблюдалась через 360 мин. Дальнейшее перемешивание приводило лишь к появлению других полос и уменьшению полос продукта. Во время перемешивания вначале наблюдалось появление белого осадка, а затем – загущение смеси. Выпавший белый осадок отделяли от коричневого фильтрата, промывали ТГФ (2 × 1 мл) и высушивали в вакууме масляного насоса. Осадок растворяется в хлористом метиле. По данным спектров ЯМР ^1H и ^{31}P в CD_2Cl_2 этот осадок соответствует демеаллированному продукту присоединения двух молекул дифенилоксида. Получено 30,5 мг (17% в расчете на **Mn4**) продукта $\text{Ph}_2\text{P(O)C(Ph)H-CH}_2\text{P(O)Ph}_2$. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): 2.75 (уш.с, 1H, CH_2), 3.20 (уш.с, 1H, CH_2), 4.28 (уш.с, 1H, CHPh), 6.9-8.0 (м, 25H, Ph). ЯМР ^{31}P (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 28.58 (уш.с, 1P, $\text{CH}_2\text{P(O)Ph}_2$), 33.59 (уш.с, 1P, C(Ph)HP(O)Ph_2).

Основной продукт $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{Ph})\text{H}-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ при концентрировании его раствора в смеси ТГФ–толуол (1 : 5) застывает при охлаждении, что затрудняет его переосаждение и, следовательно, выделение в индивидуальном виде.

Реакция Mn4 с $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ в эфире при комнатной температуре

Раствор 100 мг (0,359 ммоль) винилиденового комплекса **Mn4** и 72,6 мг (0,359 ммоль) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ в 5 мл Et_2O перемешивали 24 ч при комнатной температуре (через 3 ч перемешивания наблюдается образование обильного желтого осадка, при этом цвет раствора меняется с вишневого на оранжевый, для полноты реакции перемешивали 24 ч). Выпавший осадок отделяли от надосадочной жидкости, которая по данным ИК содержала ЦТМ (ν_{CO} 2024, 1948 cm^{-1}), исходный винилиденовый комплекс **Mn4** (ν_{CO} 2004, 1940 cm^{-1}) и фосфорилстирольный комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2\}$ (**Mn19д**) (ν_{CO} 1980, 1920 cm^{-1}). При растворении желтого осадка в ТГФ получается желтый раствор и остается незначительное количество белого осадка, что указывает на побочное образование $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{Ph})\text{H}-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, как это наблюдалось в предыдущих опытах в ТГФ, однако в диэтиловом эфире процесс присоединения второй молекулы фосфиноксида происходит в меньшей степени. После фильтрования раствора с помощью канюли, снабженной на конце бумажным фильтром, упаривания ТГФ и промывания гексаном получено 135,5 мг (78,5%) желтого порошка **Mn19д**. Для получения аналитически чистого **Mn19д**, полученный порошок растворяли в 1 мл CH_2Cl_2 и хроматографировали на колонке с силикагелем (1 × 10 см) при температуре ниже -20°C . Элюировали желтую фракцию продукта смесью $\text{Et}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 : 2) и элюат упаривали досуха. Остаток пробовали перекристаллизовать из толуола, однако в холодильнике раствор вначале набухает, а потом застывает. Это еще раз указывает на стремление соединений с $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ -группой к набуханию в органических растворителях. Поэтому толуольный раствор упаривали, желтый остаток промывали пентаном (3 × 5 мл) и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 114 мг (66%) **Mn19д** в виде светло-желтого порошка. ИК-спектр (ТГФ, ν , cm^{-1}): 1976 (с., CO), 1920 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , 25°C , δ , м.д.): 3.99 (уш.м, 1H, $=\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$), 4.54

(уш.м, 1H, =CHPh), 4.71 (с, 5H, Cp), 7.08–8.19 (м, 15H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ацетон- d^6 , 25°C, δ , м.д.): 30.64 ($-P(\text{O})\text{Ph}_2$). Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{MnO}_3\text{P}$, %: С, 67.51; Н, 4.62; Мп, 11.44. Найдено, %: С, 67.51; Н, 4.86; Мп, 10.0. Комплекс **Mn19д** чувствителен к кислороду воздуха и очень быстро окисляется при растворении в растворителях, содержащих влагу и кислород, о чем свидетельствует выпадение бурых хлопьев MnO_2 .

Реакция Re3 и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ в ТГФ

Смесь 100 мг винилиденового комплекса **Re3** (0,244 ммоль) и 51,8 мг (0,2562 ммоль) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ растворяли в 5 мл ТГФ. Вначале перемешивали 1 ч смесь при комнатной температуре. Согласно ИК-спектрам никаких изменений в составе смеси не происходит, поэтому далее смесь кипятили 6 ч. При этом окраска раствора менялась с темно-оранжевой на светло-желтую. ИК-мониторинг показывал, что через 2 ч появляются полосы η^2 -фосфорил-алкенового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-E-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2\}$ (**Re9д**) в виде плеча к полосам **Re3**. Раствор концентрировали на 2/3, добавляли 10 мл гексана, выпавший осадок высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 88,6 мг (59,3%) комплекса **Re9д**. ИК-спектр (ТГФ, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1980 (с., CO), 1908 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d^6 , 25°C, δ , м.д.): 4.05 (д.д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 11.0$ Гц, $^2J_{\text{HP}} = 12.7$ Гц, =CHP(O)Ph₂), 4.61 (д.д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 11.0$ Гц, $^3J_{\text{HP}} = 14.2$ Гц, =CHPh), 5.52 (с, 5H, Cp), 6.9–8.1 (м, 15H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон- d^6 , 25°C, δ , м.д.): 32.16 ($-P(\text{O})\text{Ph}_2$).

Реакция Re3 и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ в диэтиловом эфире

Смесь 100 мг фенилвинилиденового комплекса **Re3** (0,244 ммоль) и 49,4 мг (0,244 ммоль) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ растворяли в 5 мл Et_2O . Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 22 ч. При этом изменений в окраски смеси, а также в положении карбонильных полос в ИК спектре не наблюдалось. Затем раствор перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 2 ч, при этом наблюдалось изменение окраски с оранжевой на бледно-желтую, а также образование небольшого количества осадка. При остывании раствор густеет. Смесь упаривали досуха, остаток растворяли в 1 мл толуола и хроматографировали при температуре ниже -20°C на колонке с силикагелем ($1 \times$

10 см). Вначале элюировали желто-оранжевую фракцию чистым толуолом, которая содержала исходный **Re3**, затем смесью ацетон–толуол (1 : 10) элюировали желтую фракцию, после которой сразу элюировали смесью ацетон–толуол (1 : 5) бесцветную фракцию с продуктом $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-E-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2\}$ (**Re9д**). Эту фракцию упаривали досуха, остаток промывали пентаном и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 126,3 мг (84,5%) **Re9д** в виде серовато-белого кристаллического порошка. ИК-спектр (Et_2O , ν , см^{-1}): 1984 (с., CO), 1916 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d^6 , 25°C , δ , м.д.): 4.02 (д.д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$ Гц, $^2J_{\text{HP}} = 13.04$ Гц, $=\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$), 4.60 (д.д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$ Гц, $^3J_{\text{HP}} = 15.6$ Гц, $=\text{CHPh}$), 5.53 (с, 5H, Cr), 6.9–8.1 (м, 15H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ацетон- d^6 , 25°C , δ , м.д.): 31.75 ($-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$). Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{PRe} \times 0.25\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, %: С, 54.41; Н, 3.81; Р, 4.88. Найдено, %: С, 54.67; Н, 3.87; Р, 5.08.

IV.2.4.2. Реакции **Mn4** и **Re3** с дифенилфосфинсульфидом

*Реакция **Mn4** и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ при кипячении в ТГФ Н в присутствии Et_3N*

К раствору 83,5 мг (0,3 ммоль) фенилвинилиденового комплекса **Mn4** и 65,5 мг (0,3 ммоль) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ в 5 мл ТГФ добавляли 42 мкл (30,5 мг, 0,3 ммоль) Et_3N и кипятили смесь в течение 2 ч. После кипячения смесь приобрела сине-зеленую окраску, а в ИК-спектре наблюдался большой набор полос в металл-карбонильной области (характер спектра указывает на то, что среди продуктов возможно присутствуют биядерные комплексы марганца). Ввиду неселективности реакции дальнейшая обработка не проводилась.

*Реакция **Mn4** и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ в присутствии Et_3N при комнатной температуре в ТГФ*

К раствору 83,5 мг (0,3 ммоль) комплекса **Mn4** и 65,5 мг (0,3 ммоль) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ в 5 мл ТГФ добавляли 42 мкл (0,3 ммоль) Et_3N . Согласно ИК-спектрам период полупревращения составил 26 мин, через 2 часа концентрация продукта достигает максимума и при дальнейшем перемешивании происходит медленное уменьшение полос 1980, 1920 см^{-1} , предположительно относящихся к η^2 -тиофосфорилалкеновому комплексу $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-E-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{CHP}(\text{S})\text{Ph}_2\}$ (**Mn21**), и появление большого количества полос в области колебаний

карбонильных лигандов. Ввиду сложности разделения полученной смеси, дальнейшая обработка не проводилась.

Реакция между Mn4 и LiS–PPh₂

К раствору 67,4 мг (0,309 ммоль) Ph₂P(S)H в 2 мл ТГФ прибавили микрошприцом 325 мкл (0,325 ммоль) 1 М раствора *t*-BuOLi в ТГФ и перемешивали смесь 10 мин. Полученный раствор LiSPPPh₂ добавляли через канюлю к раствору 86 мг (0,309 ммоль) **Mn4** в 2 мл ТГФ, при этом наблюдалось мгновенное изменение окраски раствора с красной на красно-коричневую. Смесь перемешивали 10 мин, охлаждали до –60 °С, после чего добавляли 44 мкл (0,325 ммоль) HBF₄•OEt₂. После отогревания до комнатной температуры в ИК-спектре наблюдаются только полосы π-олефинового комплекса Cr(CO)₂Mn{η²-Ph(H)C=CHP(S)Ph₂} (**Mn21**) (1980, 1920 см⁻¹). Раствор упаривали досуха. Остаток растворяли в 1 мл толуола и хроматографировали на колонке с силикагелем (1 × 10 см) при температуре ниже –20 °С. Первую красно-фиолетовую фракцию биядерного μ-винилиденного комплекса [Cr(CO)₂Mn]₂=C=CHPh смывали чистым толуолом. Вторую желтую фракцию **Mn21** смывали смесью ТГФ–толуол (1 : 5), элюат упаривали при пониженном давлении до общего объема ~5мл. Под конец концентрирования раствор приобретал зеленую окраску и выпадал желтый осадок. В ИК-спектре маточника наблюдаются дополнительные малоинтенсивные полосы при 1930, 1848 см⁻¹. При выдерживании в морозильнике маточник приобретал коричневую окраску. Осадок отделяли от маточника декантацией, промывали гексаном (2 × 2 мл) и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 72,7 мг (47%) комплекса **Mn21** в виде желтого порошка. ИК-спектр (толуол, ν, см⁻¹) 1980 (с., CO), 1924 (с., CO). Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 25°C, δ, м.д.): 3.86 (уш.м, 1H, =CHP(S)Ph₂), 4.24 (с, 5H, Cr), 4.44 (уш.м, 1H, =CHPh), 7.03 (уш.т, 1H, H_{пара} из =CHPh), 7.10–7.30 (3 уш.м, 6H, H_{пара} и H_{мета} из P(S)Ph), 7.41 (уш.т, 2H, H_{мета} из =CHPh), 7.53 (уш.т, 4H, H_{орто} из P(S)Ph), 8.1 (уш.м, 2H, H_{орто} из =CPh). Спектр ЯМР ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂, δ, м.д.) 54.08 (–P(S)Ph₂).

Реакция Re3 и Ph₂P(S)H в бензоле

Смесь 100 мг фенилвинилиденового комплекса рения **Re3** (0,244 ммоль) и 53,3 мг Ph₂P(S)H (0,244 ммоль) растворяли в 5,5 мл бензола и перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Мониторинг методом ИК-спектроскопии показал, что никаких изменений в составе реакционной смеси не происходит.

Реакция Re3 и Ph₂P(S)H в бензоле в присутствии Et₃N

К раствору 100 мг (0,244 ммоль) фенилвинилиденового комплекса **Re3** и 53,3 мг (0,244 ммоль) Ph₂P(S)H в 5,5 мл бензола добавляли 34 мкл (0,244 ммоль) Et₃N. Через 2,5 ч в ИК-спектре наблюдается появление новых полос, которые при первоначальной съемке спектра наблюдались в виде плеч к полосам исходного **Re3**. Через 6 ч 10 мин реакция прошла примерно на 60%. Для полного протекания реакции в присутствии Et₃N при комнатной температуре понадобилось перемешивание на протяжении двух суток (48 ч). По мере протекания реакции смесь светлела. Смесь упаривали досуха, остаток экстрагировали толуолом (2×2 мл), отделялись от нерастворимой части фильтрованием через бумажный фильтр и переносили в другую колбу Шленка. К раствору добавляли медленно 10 мл гексана и оставляли вначале при комнатной температуре, а затем кристаллизацию продолжали при охлаждении. Полученные белые кристаллы отделяли декантацией и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 142,8 мг (93,2%) Cr(CO)₂Re{η²-E-Ph(H)C=CHP(S)Ph₂} (**Re10**) в виде белых кристаллов. ИК-спектр (ТГФ, ν, см⁻¹): 1984 (с., CO), 1912 (с., CO). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 25°C, δ, м.д.): 3.93 (д.д, 1 H, ³J_{H,H} = 10.5 Гц, ²J_{H,P} = 10.7 Гц, =CHP(S)Ph₂), 4.94 (д.д, 1H, ³J_{H,H} = 10.5 Гц, ³J_{H,P} = 19 Гц, =CHPh), 5.38 (с, 5 H, Cr), 7.2–8.3 (м, 15 H, Ph). Спектр ЯМР ³¹P {¹H} (CDCl₃, δ, м.д.): 56.39 (–P(S)Ph₂). ¹H ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 3.96 (д.д, 1 H, ³J_{HH} = 10.4 Гц, ²J_{HP} = 10.8 Гц, =CHP(S)Ph₂), 4.85 (с, 5 H, Cr), 5.12 (д.д, 1 H, ³J_{HH} = 10.4 Гц, ³J_{HP} = 19 Гц, =CHPh), 6.9–8.3 (м, 15 H, Ph). Спектр ЯМР ³¹P {¹H} (CDCl₃, 25°C, δ, м.д.): 56.08 (–P(S)Ph₂). Вычислено для C₂₇H₂₂O₂PREs, %: C, 51.66; H, 3.53; P, 4.93; Re, 29.66; S, 5.11. Найдено, %: C, 51.90; H, 4.01; P, 5.06; Re, 29.5; S, 4.93. Монокристаллы **Re10**, пригодные для рентгеноструктурного

исследования, получали медленной диффузией гексана в раствор этого комплекса в CDCl_3 в ЯМР-ной ампуле. Строение молекулы было также подтверждено методом РСА.

*Реакция **Re3** и $\text{Ph}_2\text{P(S)H}$ в ТГФ при комнатной температуре и при кипячении*

Смесь 50 мг (0,122 ммоль) винилиденового комплекса **Re3** и 25,3 мг (0,134 ммоль) $\text{Ph}_2\text{P(S)H}$ растворяли в 5 мл ТГФ и перемешивали при комнатной температуре в течение 1,5 ч. По данным ИК-спектроскопии содержание исходного комплекса в смеси осталось на прежнем уровне (интенсивность полос ν_{CO} 1992, 1924 cm^{-1} не изменилась). Затем смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. В этом случае также не наблюдалось никаких изменений по данным ИК-спектроскопии.

*Реакция **Re3** и $\text{Ph}_2\text{P(S)H}$ при кипячении в ТГФ в присутствии Et_3N*

К раствору 50 мг (0,122 ммоль) фенилвинилиденового комплекса **Re3** и 25,3 мг (0,134 ммоль) $\text{Ph}_2\text{P(S)H}$ в 5 мл ТГФ, нагретом до 65°C , добавляли 17 мкл (0,122 ммоль) триэтиламина. Мониторинг реакции методом ИК-спектроскопии показывает появление новых полос в виде плеч к полосам исходного комплекса **Re3** через 50 мин нагревания. Смесь кипятили в ТГФ при перемешивании на протяжении ночи (~15 ч). Продукт перекристаллизовывали из смеси толуол–гексан (1 : 5). Получено 67,8 мг (88,5%) $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-E-Ph(H)C=CHP(S)Ph}_2\}$ (**Re10**) в виде белого порошка. ИК-спектр (ТГФ, ν , cm^{-1}): 1984 (с., CO), 1912 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d^6 , δ , м.д.): 4.61 (м, 2H, C(P)H=CHPh), 5.32 (с, 5 H, Cr), 7.0–8.3 (м, 15 H, Ph). ^{31}P ЯМР (ацетон- d^6 , δ , м.д.): 54.55.

*IV.2.4.3. Реакции винилиденовых комплексов **Mn4** и **Re3** с диэтилфосфитом*

*Реакция **Mn4** и HP(O)(OEt)_2 в диэтиловом эфире при комнатной температуре*

К раствору 200 мг (0,719 ммоль) **Mn4** в 2 мл Et_2O добавляли 102 мкл (109,3 мг, $d_{25} = 1,072$ г/мл, 0,791 ммоль) диэтилфосфита. Полученный раствор перемешивали 44 ч (наблюдается обильное выпадение желтого осадка, а цвет раствора менялся с вишневого на желто-коричневый). К полученной гетерогенной смеси добавляли 10 мл гексана, помещали в морозильник на ночь для полного выпадения осадка, надосадочную жидкость декантировали, а выпавший осадок

высушивали в вакууме водоструйного насоса. Остаток массой 250 мг растворяли в 1 мл толуола и хроматографировали на колонке с SiO₂ (1 × 10) при температуре ниже –20°C. Элюировали чистым толуолом светло-розовую фракцию, содержащую остатки непрореагировавшего винилиденового комплекса **Mn4**, затем смесью ацетон–толуол (1 : 5) смывали желтую фракцию, содержащую η²-фосфорилалкеновый комплекс Cr(CO)₂Mn{η²-E-Ph(H)C=CHP(O)(OEt)₂} (**Mn196**). Элюат упаривали досуха, маслянистый остаток (173,4 мг) кристаллизовался при стоянии в течение 5 ч в желто-коричневый продукт, который промывали 5 мл пентана при растирании шпателем. Получено 153,3 мг (51,2%) комплекса **Mn196** в виде желтого порошка. ИК-спектр (Et₂O, ν, см⁻¹): 1984 (с., CO), 1928 (с., CO). ИК-спектр (ТГФ, ν, см⁻¹): 1980 (с., CO), 1924 (с., CO). Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*⁶, 25°C, δ, м.д.): 1.19 (т, 3H, CH₃), 1.40 (т, 3H, CH₃), 2.81 (д.д, 1H, =CHP(O)(OEt)₂), 3.96 (м, 2H, CH₂), 4.20 (д.квар., 2H, CH₂), 4.52 (д.д, 1H, =CHPh), 4.86 (с, 5H, Cr), 7.07 (т, 1H, H_{пара} из Ph), 7.21-7.28 (м, 4H, H_{орто} и H_{мета} из Ph). Спектр ЯМР ³¹P (ацетон-*d*⁶, 25°C, δ, м.д.): 33.13 (P(O)(OEt)₂). Спектр ЯМР ³¹P (C₆D₆, 25°C, δ, м.д.): 33.13 (P(O)(OEt)₂). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (C₆D₆, 150.93 MHz, 25°C, δ, м.д.) 16.28 (д, 1C, ³J_{C,P} = 5.4 Гц, CH₃), 16.45 (д, 1C, ³J_{C,P} = 6.0 Гц, CH₃), 37.59 (д, 1C, ¹J_{C,P} = 183.4 Гц, =CHP(O)), 58.66 (д, 1C, ²J_{C,P} = 4.7 Hz, =CHPh), 61.17 (д, 1C, ²J_{C,P} = 6.7 Гц, CH₂), 61.34 (д, 1C, ²J_{C,P} = 5.4 Гц, CH₂), 86.03 (с, 5C, Cr), 125.94 (уш.с, 2C, C_{орто} из Ph), 126.27 (с, 1C, C_{пара} из Ph), 128.66 (с, 1C, C_{мета} из Ph), 144.74 (д, 1C, ³J_{CP} = 10.7 Гц, C_{инсо} из Ph), 229.65 и 234.82 (с, по 1C, CO). Вычислено для C₁₉H₂₂MnO₅P, %: C, 54.82; H, 5.33; Mn, 13.20. Найдено, %: C, 54.74; H, 5.31; Mn, 13.20.

Синтез Cr(CO)₂Mn{η²-E-Ph(H)C=CHP(O)(OEt)₂} (**Mn196**) из **Mn4** и LiOP(OEt)₂

К раствору 46,3 мкл (49,6 мг, 0,359 ммоль) диэтилфосфита в 2 мл ТГФ добавляли по каплям 359 мкл (0,359 ммоль) 1 М раствора *трет*-BuOLi в ТГФ с помощью микрошприца и перемешивали 10 мин. Полученный раствор LiOP(OEt)₂ добавляли через канюлю к раствору 100 мг (0,359 ммоль) комплекса **Mn4** в 2 мл ТГФ, при этом наблюдалось потемнение первоначальной вишневой окраски раствора. В ИК-спектре появлялись полосы 1884, 1816, 1776 см⁻¹ анионного комплекса Li⁺[Cr(CO)₂Mn⁻-C(P(O)(OEt)₂)=CHPh] (**Mn226**). Смесь перемешивали

20 мин, затем добавляли по каплям 35 мкл (1,94 ммоль) дегазированной воды. В ИК-спектре появляются полосы продукта протонирования – $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{CHP}(\text{O})(\text{OEt})_2\}$ (**Mn196**) (1980, 1924 cm^{-1}). Однако в смеси при этом все еще остаются полосы анионного комплекса **Mn226**, поэтому к смеси добавляли большой избыток насыщенного водного раствора NH_4Cl и смесь перемешивали на протяжении ночи (12 ч). По мере протекания протонирования интенсивность полос **Mn196** увеличивалась. Полученный темно-зеленый раствор упаривали досуха. Остаток растворяли в 2 мл толуола и хроматографировали на колонке с силикагелем (1 × 10 см) при температуре ниже -20°C . Смывали первую синезеленую полосу чистым толуолом, при этом на выходе получался желтый элюат, что свидетельствует о реакции на колонке. Далее смывали желто-коричневую фракцию смесью ацетон–толуол (1 : 10), которая не содержит фосфорсодержащих соединений согласно данным ЯМР ^{31}P , и практически не содержит карбонильных лигандов по данным ИК-спектроскопии. Затем смывали желтую фракцию смесью ацетон–толуол (1 : 5). По ИК-спектральным данным в этой фракции содержится основной продукт **Mn196** (ν_{CO} 1984, 1928 cm^{-1} в толуоле). Желтый элюат упаривали досуха, полученный маслянистый остаток при стоянии кристаллизовался. Полученные желтые кристаллы промывали 5 мл гексана при растирании шпателем и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 98,2 мг (65,6%) комплекса **Mn196**. Спектральные данные продукта идентичны указанным выше для данного комплекса.

*Реакция **Re3** с $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ в ТГФ в присутствии различных оснований (Et_3N , K_2CO_3 , уротропин, трет-БуОК)*

К раствору 100 мг (0,244 ммоль) **Re3** и 31,5 мкл ($d = 1,072$ г/мл, 0,245 ммоль) $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ в 6 мл ТГФ добавляли 34 мкл (0,244 ммоль) Et_3N . Смесь кипятили при перемешивании в течение 3 ч. По данным ИК-спектров изменений не наблюдается. К смеси добавляли щепотку свежeproкаленного K_2CO_3 и перемешивали в течение 1 ч при кипячении. В ИК-спектре не наблюдалось изменений. Затем добавляли уротропин и перемешивали при кипячении на протяжении ночи (17 ч). Снимали ИК-спектр. Изменений не наблюдалось. К

смеси добавляли три щепотки *t*-BuOK (избыток), при этом наблюдали вначале обесцвечивание смеси, а затем потемнение и образование белого осадка. В ИК-спектре смеси наблюдаются интенсивные полосы анионного фенилэтинильного комплекса $K^+[Cr(CO)_2Re^--C\equiv CPh]$ (ν_{CO} 1880, 1800 cm^{-1} и $\nu_{C\equiv C}$ 2064 cm^{-1}) как продукта депротонирования **Re3** в качестве основного продукта и слабоинтенсивные полосы фосфорилалкенового комплекса $Cr(CO)_2Re\{\eta^2-Ph(H)C=CHP(O)(OEt)_2\}$ (**Re96**) (ν_{CO} 1984, 1912 cm^{-1}). К смеси добавляли еще 63 мкл $(EtO)_2P(O)H$ (0,488 ммоль). В спектре появлялись полосы винилиденового комплекса **Re3** и уменьшалась интенсивность полос $K^+[Cr(CO)_2Re^--C\equiv CPh]$, что указывает на протонирование последнего диэтилфосфитом или примесной водой диэтилфосфита. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. В ИК-спектре наблюдается исчезновение полос ν_{CO} 1880, 1800 cm^{-1} и появление полос анионного комплекса 1868, 1784 cm^{-1} . Смесь упаривали досуха, к остатку добавляли воду и бензол. Органическую фазу отделяли от водной, высушивали и упаривали досуха. Получено 95,8 мг белого порошка. Продукт хроматографировали на колонке с SiO_2 при температуре ниже $-10^\circ C$. Первую бледно-розовую фракцию смывали смесью петролейный эфир–толуол (10 : 1) ($\nu_{C\equiv C}$ 2146, ν_{CO} 2004, 1940 cm^{-1}), затем смывали бледно-желтую фракцию (смесь нескольких метал-карбонильных соединений с $C\equiv C$ фрагментом, ν_{CO} 2146 cm^{-1}), чистым толуолом смывали фиолетовую фракцию (по ИК-спектру, вероятно, биядерный комплекс $[Cr(CO)_2Mn]_2(\mu-C=CHPh)$, смесью толуол–ТГФ (10 : 1) смывали желто-коричневую фракцию и последнюю основную по весу фракцию смывали чистым ТГФ. Согласно данным ИК-спектров последняя фракция содержит смесь олефинового комплекса $Cr(CO)_2Re\{\eta^2-Ph(H)C=CHP(O)(OEt)_2\}$ (**Re96**) (ν_{CO} 1984, 1912 cm^{-1}) и декоординированного лиганда *транс*- $Ph(H)C=CHP(O)(OEt)_2$ ($\nu_{C=C}$ 1669 cm^{-1}), что подтверждалось данными спектроскопии ЯМР 1H . Данный и следующие опыты показывают, что под действием различных оснований, за исключением таких сильных как *трет*-бутилат калия, реакция в ТГФ между **Re3** и диэтилфосфитом не протекает и необходимо либо переходить к другим растворителям, либо проводить реакцию с

чистым $\text{LiOP}(\text{OEt})_2$, т.к. добавление сильного основания к смеси вызывает побочное депротонирование винилиденового комплекса.

*Реакция **Re3** и $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ в ТГФ в присутствии 10% трет-БуОLi*

К раствору 31,4 мкл $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (33,7 мг, $d^{25} = 1,072$ г/мл, 0,244 ммоль) в 2 мл ТГФ добавляли 24,4 мкл 1 М раствора трет-БуОLi (0,0244 ммоль) в ТГФ. К полученной смеси добавляли 100 мг (0,244 ммоль) винилиденового комплекса **Re3**. Реакционную смесь перемешивали 1 ч, при этом появления новых полос в карбонильной области не наблюдалось.

*Реакция **Re3** с $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ в диэтиловом эфире*

К раствору 100 мг фенилвинилиденового комплекса **Re3** (0,244 ммоль) в 5 мл Et_2O добавляли по каплям 33 мкл (0,256 ммоль) диэтилфосфита. Смесь перемешивали при комнатной температуре двое суток (48 ч). По данным ИК-спектроскопии никаких изменений, свидетельствующих о взаимодействии **Re3** с диэтилфосфитом, не наблюдалось, а происходило лишь небольшое разложение винилиденового комплекса **Re3** до ЦТР. Таким образом, замена ТГФ на эфир не улучшала ситуацию, поэтому реакцию было решено проводить с литией солью диэтилфосфита $\text{LiOP}(\text{OEt})_2$, предварительно полученной депротонированием диэтилфосфита.

*Синтез $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-}E\text{-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{CHP}(\text{O})(\text{OEt})_2\}$ (**Re96**) из **Re3** и $\text{LiOP}(\text{OEt})_2$*

К раствору 35 мкл (0,268 ммоль) диэтилфосфита в 2 мл ТГФ добавляли по каплям 268 мкл 1 М раствор трет-БуОLi в ТГФ (0,268 ммоль). Полученный раствор $\text{LiOP}(\text{OEt})_2$ в ТГФ добавляли через канюлю к раствору 100 мг (0,244 ммоль) **Re3** в 2 мл ТГФ, при этом оранжевая окраска раствора мгновенно менялась на светло-коричневую. В ИК-спектре появлялись полосы 1876 (с.), 1804 (сл.), 1764 (с.) cm^{-1} анионного комплекса $\text{Li}^+[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}^- - \text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2)=\text{CHPh}]^-$ (**Re116**). Смесь перемешивали 10 мин, затем охлаждали до -60°C и добавляли по каплям 40 мкл (47,2 мг, 0,291 ммоль) $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$. В ИК-спектре полосы **Re116** исчезали и появлялись полосы π -олефинового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}\{\eta^2\text{-}E\text{-Ph}(\text{H})\text{C}=\text{CHP}(\text{O})(\text{OEt})_2\}$ (**Re96**) (1984, 1912 cm^{-1}). Бледно-коричневый раствор постепенно отогревали до комнатной температуры, при этом раствор немного

позеленел. Раствор упаривали досуха, коричнево-зеленый остаток растворяли в 1 мл толуола и хроматографировали на колонке с SiO_2 (1×10 см) при температуре ниже -20°C . Первую желто-оранжевую фракцию **Re3** элюировали чистым толуолом. Затем смывали смесью ацетон–толуол (1 : 10) бесцветную фракцию, которая не содержит металлокарбонильных соединений по данным ИК-спектров. Затем этой же смесью смывали светло-желтую фракцию, которая также не содержит металлокарбонильных полос в ИК спектре. Смывали бесцветную фракцию смесью ацетон–толуол (1 : 5), содержащую **Re96**. Элюат упаривали в вакууме водоструйного насоса, остаток перекристаллизовывали из толуола, выпавшие кристаллы промывали пентаном и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 75,3 мг (56%) **Re96** в виде белого порошка. ИК-спектр (толуол, ν , cm^{-1}): 1984 (с., CO), 1912 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d^6 , 25°C , δ , м.д.): 1.19 (т, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Гц, CH_3), 1.34 (т, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Гц, CH_3), 3.05 (уш.д, 1H, $^2J_{\text{P,H}} \approx 8.2$ Гц, $=\text{CHP}(\text{O})(\text{OEt})_2$), 3.98 (квин., 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Гц, CH_2), 4.13 (квин., 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Гц, CH_2), 4.37 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,P(цис)}} = 16.6$ Гц, $^3J_{\text{H,H(транс)}} = 11.04$ Гц, $=\text{CHPh}$), 5.60 (с, 5H, Cp), 6.99 (т.м, 1H, $H_{\text{пара}}$ из Ph), 7.11–7.24 (м, 4H, $H_{\text{орто}}$ и $H_{\text{мета}}$ из Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ацетон- d^6 , 25°C , δ , м.д.): 33.42 ($-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$). Вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ReO}_5\text{P}$, %: C, 41.68; H, 4.51. Найдено, %: C, 41.86; H, 4.58.

IV.2.4.4. Изучение реакции in situ генерированного фенилацетиленового комплекса

*$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$ (**Mn24**) с $\text{HP}(\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ в диэтиловом эфире*

Раствор 102 мг (0,5 ммоль) ЦТМ и 66 мкл (61,4 мг, 0,6 ммоль) фенилацетилена в 20 мл Et_2O облучали при интенсивном перемешивании 1 ч в реакторе внутреннего погружения с УФ-лампой ДРЛ-400 (400 Вт) и внешним охлаждением, поддерживая температуру бани сухой лед–этанол ниже -65°C . За ходом реакции наблюдали методом ИК-спектроскопии. По мере облучения раствор приобретал малиновую окраску, которая указывает на образование $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{Et}_2\text{O})$ (его не удалось зафиксировать по ИК спектру, поскольку при отогревании происходила быстрая замена эфира на фенилацетиленовый лиганд с образованием π -алкинового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$ (**Mn24**) (1976, 1912 cm^{-1}) и частичным разложением до ЦТМ); также в смеси наблюдалось

небольшое количество светлого осадка. При постепенном отогревании смесь приобретала коричневую окраску и в ИК-спектре появлялись полосы **Mn24**. К полученному коричневому раствору прибавляли 152,8 мг (0,4 ммоль) $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2$, при этом мгновенно исчезал наблюдавшийся в смеси осадок и раствора темнел, приобретая коричнево-оранжевый цвет. Смесь перемешивали 5 суток. Согласно данным ИК, полученный π -алкиновый комплекс $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$ очень медленно вступает в реакцию с фосфиноксидом (предположительно, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P(O)H}$ взаимодействует не с алкиновым комплексом, а с продуктом его перегруппировки – винилиденовым комплексом $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$, которая протекает в диэтиловом эфире очень медленно в отличие от перегруппировки в ТГФ, что и определяет низкую скорость реакции). При этом в первый день перемешивания наблюдалось появление желтых кристалликов на стенках колбы, которое в последующие сутки сменялось появлением обильного белого осадка. Полученный белый осадок отделяли от красного раствора декантацией, промывали эфиром и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 71,1 мг (41% в расчете на фосфиноксид) $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P(O)-CH}_2\text{CH(Ph)-P(O)(C}_6\text{F}_5)_2$ в виде белого порошка. При этом из красного маточника после хроматографии на колонке с силикагелем был выделен биядерный μ_2 -комплекс $[\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}]_2=\text{C}=\text{CHPh}$. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): 3.41 (уш.с, 1H, CHH), 3.60 (уш.с, 1H, CHH), 4.75 (уш.с, 1H, CHPh), 7.08 (уш.с, 3H, $H_{\text{мета}}$ и $H_{\text{пара}}$ из Ph), 7.40 (уш.с, 2H, $H_{\text{пара}}$ из Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): 15.27 (д, 1P, $^3J_{\text{P,P}} = 67$ Гц, P(O)Ph_2), 22.31 (д, 1P, $^3J_{\text{P,P}} = 67$ Гц, P(O)Ph_2). Спектр ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): -159.99, -159.39, 158.83, -158.07 (т, 8F, $F_{\text{мета}}$ из C_6F_5), -145.67, -144.41, -144.35, -143.88 (т, 4F, $F_{\text{пара}}$ из C_6F_5), -132.68, -132.24 (д.м., 4F, $^3J_{\text{FP}} = 167.7$ Гц, $F_{\text{орто}}$ из C_6F_5), -130.53, -130.07 (д.м., 4F, $^3J_{\text{FP}} = 173.2$ Гц, $F_{\text{орто}}$ из C_6F_5). Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_8\text{F}_{20}\text{O}_2\text{P}_2$, %: С, 44.37; Н, 0.93. Найдено, %: С, 44.20; Н, 1.05.

Реакция $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH}\}$ с триметилфосфином в диэтиловом эфире

К раствору $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH}\}$ (670 мг, 3,3 ммоль) в петролейном эфире (40 мл), который получали облучением раствора ЦТМ в эфире с

пропусканием через него ацетилен, добавляли 50 мл раствора PMe_3 (459 мг, 6 ммоль, $c = 9,18$ г/мл) в диэтиловом эфире. Смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре, а затем оставляли на ночь. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали петролейным эфиром (3×5 мл) и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 660 мг (72%) β -фосфониовинильного комплекса $E\text{-Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})^+\text{PMe}_3$ (**Mn25**) в виде желтого порошка. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1900 (с., CO), 1822 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): 1.60 (д, 9H, $^2J_{\text{H,P}} = 13.0$ Гц, CH_3), 4.52 (с, 5H, Cr), 5.96 (1H, часть AX спектра, $^3J_{\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta} = 18.3$ Hz, $^3J_{\text{H}_\alpha, \text{P}} = 43.3$ Гц, H_α), 11.39 (1H, часть X спектра AX, $^2J_{\text{H}_\beta, \text{P}} = 33.2$ Гц, H_β). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.) 8.04. Спектр ЯМР ^1H указывает на то, что полученный продукт имеет формулу **Mn25**. Поскольку в случае образования α -фосфониевой структуры $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^-\text{C}^+(\text{PMe}_3)=\text{CH}_2$, сигналы олефиновых протонов были бы сдвинуты в сильное поле на $\sim 5\text{-}7$ м.д., при этом различие в положение этих сигналов было бы небольшим. И еще более важно то, что КССВ $^3J_{\text{H}_{\text{цис}}, \text{P}}$ и $^3J_{\text{H}_{\text{транс}}, \text{P}}$ в этом случае должны иметь значения порядка 40 и 70 Гц, соответственно.

IV.3. Реакции карбиновых комплексов Mn и Re с фосфинами

IV.3.1. Реакции карбиновых комплексов Mn и Re с третичными фосфинами

IV.3.1.1. Синтез фосфонокарбеновых комплексов

Тетрафторборат (3,3-дифенил-1-триметилфосфонопроп-2-енилиден)дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)марганца $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}^+(\text{PMe}_3)-\text{CH}=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn26a**)

К охлажденному до -70°C раствору 100 мг (0,22 ммоль) дифенилвинилкарбинового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn3-BF4**) в 5 мл CH_2Cl_2 прибавляли по каплям 2,6 мл эфирного раствора PMe_3 (0,22 моль, $c = 6,4$ мг/мл). Смесь перемешивали в течение ~ 10 мин, постепенно отогревая ее до -50°C , после чего медленно по стенкам колбы прибавляли 25 мл охлажденного диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодным диэтиловым эфиром (2×5 мл) и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 73,6 мг (63,1%) комплекса **Mn26a** в виде светло-коричневого порошка.

ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 2008 (с., CO), 1940 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2): 2.03 (д, 9H, Me), 5.27 (с, 5H, Cp), 7.18 (уш.с, 1H, =CH), 6.97 (уш. с, 2H, C_6H_5 -n), 7.3-7.5 (м, 8 H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (CD_2Cl_2): 24.06 (с, $^+\text{PMe}_3$).

Тетрафторборат (1-диметилфенилфосфонио-3,3-дифенил-проп-2-енилиден)-дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)марганца [$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(^+\text{PPhMe}_2)\text{—CH}=\text{CPh}_2$] BF_4^- (**Mn266**)

К охлажденному до -70°C раствору 80 мг (0,22 ммоль) алленилиденового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**) в 2 мл CH_2Cl_2 прибавляли 31 мкл (35,03 мг, 0,22 ммоль) $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ и перемешивали смесь 30 мин при охлаждении. Затем добавляли 31,3 мкл ($d_{25} = 0,971$ г/мл, 30,4 мг, 0,22 ммоль) PPhMe_2 . Перемешивали смесь 30 мин, после чего добавляли 10 мл охлажденного диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодным диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 120 мг (92%) фосфониокарбеного комплекса **Mn266** в виде коричневого порошка. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 2008 (с., CO), 1940 (с., CO). Спектр ЯМР ^{31}P (CD_2Cl_2): 19.01 (с, $^+\text{PPhMe}_2$). Сигналы протонов в спектре ЯМР ^1H оказались очень уширенными из-за наличия парамагнитных примесей Mn(II).

Тетрафторборат (1-метилдифенилфосфонио-3,3-дифенил-проп-2-енилиден)-дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)марганца [$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(^+\text{PPh}_2\text{Me})\text{—CH}=\text{CPh}_2$] BF_4^- (**Mn26в**)

К охлажденному до -80°C раствору 227 мг (0,5 ммоль) комплекса **Mn3-BF₄** в 5 мл CH_2Cl_2 прибавляли 93 мкл (100,1 мг, $d_{25} = 1,076$ г/мл, 0,5 ммоль) PMePh_2 . Смесь перемешивали в течение ~ 20 мин, постепенно нагревая ее до -50°C , после чего прибавляли медленно по стенкам колбы 15 мл охлажденного диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодным эфиром и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 273 мг (83,4%) фосфониокарбенового комплекса **Mn26в** в виде красно-коричневого порошка. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν/cm^{-1}): 2012 (с., CO), 1944 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2): 2.68 (уш.с, 3H, Me), 5.32 (с, 5H, Cp), 6.67 (уш.с, 1H, =CH-), 7.08-7.87 (м, 20 H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (CD_2Cl_2): 16.47 (с, $^+\text{PPh}_2\text{Me}$).

Тетрафторборат (3,3-дифенил-1-трифенилфосфониопроп-2-енилиден)-дикарбонил(η⁵-циклопентадиенил)марганца [Cr(CO)₂Mn=C(Ph)₃-CH=CPh₂]BF₄⁻ (**Mn26г**)

К охлажденному до -70 °С раствору 110 мг (0,24 ммоль) **Mn3-BF₄** в 5 мл CH₂Cl₂ прибавляли при перемешивании раствор 69 мг (0,26 ммоль) PPh₃ в 1 мл CH₂Cl₂ и перемешивали смесь 30 мин, постепенно отогревая до -30 °С. Затем добавляли 15 мл охлажденного эфира, и выпавший осадок отделяли на фильтре, промывали холодным эфиром (2 × 5 мл) и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 159 мг (92,5%) фосфониокарбенового комплекса **Mn26г** в виде фиолетового порошка. ИК-спектр (CH₂Cl₂, ν, см⁻¹): 2016 (с., CO), 1948 (с., CO). Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂): 5.45 (с, 5H, Cr), 6.24 (уш.с, 1H, =CH), 7.08-7.87 (м, 25 H, Ph). Спектр ЯМР ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂): 16.22 (с, P⁺Ph₃).

Тетрафторборат (1-метилдифенилфосфонио-2-фенилэтилиден)дикарбонил(η⁵-циклопентадиенил)марганца [Cr(CO)₂Mn=C(Ph)₂Me-CH₂Ph]BF₄⁻ (**Mn28в**)

К охлажденному до -70 °С раствору 100 мг (0,36 ммоль) винилиденового комплекса **Mn4** в 2,5 мл CH₂Cl₂ прибавляли по каплям 58 мкл (68,4 мг, d₂₅ = 1,18 г/мл, 0,42 ммоль) HBF₄•OEt₂ и перемешивали смесь в течение 5 мин при охлаждении, при этом наблюдали мгновенное изменение окраски от светло-красной до коричневой. Согласно данным ИК спектроскопии, в растворе присутствовал карбиновый комплекс [Cr(CO)₂Mn≡C-CH₂Ph]BF₄ (**Mn27-BF₄**) (ν_{CO} 2096, 2054 см⁻¹). К полученному охлажденному до -80 °С раствору карбинового комплекса **Mn27-BF₄** добавляли 67 мкл (0,36 ммоль) MePh₂P. В момент добавления фосфина важно поддерживать как можно более низкую температуру, поскольку повышение температуры способствуют протеканию конкурентной реакции депротонирования карбинового комплекса **Mn27-BF₄** до винилиденового комплекса **Mn4**. Смесь перемешивали 5 мин, после чего снимали ИК спектр, который указывал на присутствие карбенового комплекса **Mn28в** (ν_{CO} 2012, 1948 см⁻¹) в качестве основного продукта. Добавили 25 мл охлажденного до -60 °С диэтилового эфира. Выпавший осадок отделяли, промывали охлажденным до -50 °С эфиром и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 113,7 мг

(56%) фосфониокарбенового комплекса **Mn28в** в виде серо-голубого порошкообразного вещества. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , см^{-1}): 2012 (с., CO), 1952 (с., CO). Ввиду быстрой перегруппировки продукта в η^2 -олефиновый комплекс и сложности отделения от парамагнитных примесей Mn(II) спектры ЯМР снять не удалось.

*Синтез тетрафторбората {2-фенил-1-(метилдифенилфосфонио)этилиден}-дикарбонил(η^5 -циклопентиденил)рения $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}^+(\text{PPh}_2\text{Me})\text{Vn}]\text{BF}_4^-$ (**Re14в**)*

К охлажденному до -70°C раствору 120 мг (0,29 ммоль) **Re3** в 2,5 мл CH_2Cl_2 добавляли при перемешивании 60 мкл (71 мг, $d_{25} = 1,18$ г/мл, 0,44 ммоль) $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$. Далее в охлажденном до -70°C эфире осаждали полученный карбиновый комплекс рения. При помощи канюли с фильтром удаляли эфирный слой над осадком, промыли осадок диэтиловым эфиром и растворяли в 2 мл CH_2Cl_2 . К полученному раствору прибавляли 54 мкл (58 мг, $d_{25} = 1,076$ г/мл, ~0,29 ммоль) PMePh_2 и оставляли перемешиваться при -70°C в течение 10 мин. При этом раствор приобретает окраску, характерную для винилиденового комплекса **Re3**, а в ИК-спектре наблюдаются полосы фосфониокарбенового продукта **Re14** вместе с полосами **Re3** (что указывает на протекание параллельной реакции депротонирования карбинового комплекса **Re13-BF4** наряду с присоединением фосфина). Полученную смесь переносили в охлажденный до -70°C эфир при интенсивном перемешивании. Выпавший осадок фиолетового цвета отфильтровывали, промывали холодным (-70°C) эфиром и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 124 мг (62%) комплекса **Re14в**, загрязненного солью $[\text{HPPH}_2\text{Me}]\text{BF}_4$. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , см^{-1}): 2002 (с., CO), 1930 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): 4.46 (д, 2H, $^3J_{\text{H,P}} = 28$ Гц, CH_2), 2.50 (д, $^2J_{\text{H,P}} = 15,26$ Гц, PCH_3), 6.08 (с, Cr), 6.76–7.88 (м, 15H, PPh и CPh). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): 43.17 (с, $^+\text{PPh}_2\text{Me}$).

*Синтез тетрафторбората {2-фенил-1-(диметилфенилфосфонио)этилиден}-дикарбонил(η^5 -циклопентиденил)рения $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}^+(\text{PPhMe}_2)\text{Vn}]\text{BF}_4^-$ (**Re14б**)*

По аналогии с синтезом **Re14в** из 120 мг (0,29 ммоль) винилиденового комплекса **Re3** и 63 мкл (61 мг, $d_{25} = 0,971$ г/мл, 0,44 ммоль) PMe_2Ph было

получено 130 мг (65%) комплекса **Re14б**, загрязненного фосфониевой солью $[\text{HP}^+\text{PhMe}_2]\text{BF}_4^-$. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 2002 (с., CO), 1926 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2): 7.80–7.34 (м, 10H, PPh_2), 7.24 (д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, H_{ortho} CPh), 7.15 (т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, 2 H, H_{meta} CPh), 6.99 (т, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, H_{nara} CPh), 5.08 (с, 5H, Cp), 4.33 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H(транс)}} = 10.4$ Гц, $^3J_{\text{H,P(цис)}} = 15.9$ Гц, $=\text{C(H)Ph}$), 4.03 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H(транс)}} = 10.3$ Гц, $^2J_{\text{H,P}} = 6.9$ Гц, $=\text{C(H)P}$), 2.14 (д, 3H, $^2J_{\text{H,P}} = 12.7$ Гц, PCH_3). Спектр ЯМР ^{31}P (CD_2Cl_2 , 25°C, м.д.): 47.5(с, P^+PhMe_2).

Перемешивание генерированного *in situ* **Re13-BF4** с трифенилфосфином на протяжении нескольких часов показало отсутствие реакции между указанными веществами (ИК-контроль, появление карбонильных полос **Re14г** не наблюдалось).

Синтез $[\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})\text{Bn}][\text{BF}_4]^-$ (**Mn30в**) из карбинового комплекса $[\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{CBn}][\text{BF}_4]^-$ (**Mn29-BF4**) и PPh_2Me

В 100-мл колбе Шленка приготовили раствор 56 мкл (60 мг, $d_{25} = 1,076$ г/мл, 0,3 ммоль) PMePh_2 в 3 мл хлористого метилена и охладили до -60 °C. К полученному раствору прибавляли 69,7 мг (0,16 ммоль) бензилкарбинового комплекса **Mn29-BF4**. После 5 минут перемешивания в ИК-спектре реакционной смеси наблюдалось появление пары полос 2014, 1946 cm^{-1} , соответствующих фосфониокарбеновому комплексу $[\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ (**Mn30в**). Смесь перемешивали ~30 мин при -60 °C. После чего добавляли 30 мл холодного гексана по стенкам колбы, поместили колбу в сосуд Дьюара с сухим льдом и выдерживали в течение 2 ч на сухом льду до полного выпадения серого осадка. Осадок отфильтровали под током аргона на плотном фильтре, промывали гексаном (3×5 мл) и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 24 мг (~25%). Полученный осадок высушивали в вакууме в течение 2 ч. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 2014, 1946. При попытке записать спектры ЯМР ^1H и ^{31}P данного соединения в дейтероацетоне обнаружено его постепенное превращение в соответствующий фосфониолефиновый комплекс $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-HC}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})=\text{CHPh}\}\text{BF}_4^-$.

Синтез тетра(3,5-ди(трифторметил)фенил)бората (η^5 -циклопентадиенил)-(карбонил)(трифенилфосфин)бензилкарбинмарганца



К раствору 35,5 мг (0,069 ммоль) винилиденового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**Mn5**) в 10 мл CH_2Cl_2 метилена добавляли при комнатной температуре 69,9 мг (0,069 ммоль) кислоты Брукхарта. При этом наблюдали мгновенное изменение окраски раствора с красной на коричневую, а в ИК-спектре исчезали полосы ν_{CO} 1900 см^{-1} исходного комплекса и появилась новая полоса при 2020 см^{-1} , соответствующая карбиновому продукту **Mn31-BAr^F₄** (ср. значение ν_{CO} 2012 см^{-1} для тетрафторборатной соли $[\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4$ (**Mn31-BF₄**) [145]). Раствор упаривали досуха, остаток промывали бензолом и гексаном, получая коричневое масло, которое высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 67,0 мг (71%) карбинового комплекса **Mn31-BAr^F₄** в виде оранжево-коричневого порошка. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , см^{-1}): 2020 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 3.86 (д, 1H, $J = 18.76$ Гц, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{Ph}$), 4.07 (д, 1H, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{Ph}$), 4.96 (уш.с, 5H, C_5H_5), 6.98 (уш.с, 2H, $H_{\text{орто}}$ из $\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2$), 7.2-7.8 (5 м, 30H, $H_{\text{пара}}$ из $\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2$ и $H_{\text{орто}}$, $H_{\text{мета}}$, $H_{\text{пара}}$ из PPh). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 67.42 (с). Спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -6.60 (с). Вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{39}\text{BF}_{24}\text{MnOP}$, %: C, 55.84; H, 2.86. Найдено, %: C, 55.58; H, 2.89. Масс-спектр, вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{MnOP}^+$, m/z : 513,4763. Найдено, m/z : 513,4.

Перемешивание **Mn31-BF₄** и **Mn31-BAr^F₄** с PPh_2Me на протяжении нескольких часов показало отсутствие реакции между указанными веществами (ИК-контроль, появление карбонильных полос **Mn32в-BF₄** не наблюдалось).

IV.3.1.2. Фосфониокарбен-олефиновая перегруппировка

*Перегруппировка триметилфосфониокарбенового комплекса **Mn26a** в фосфониоалленовый комплекс $\text{CrMn}(\text{CO})_2\{\eta^2-\text{HC}(\text{P}^+\text{Me}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\}\text{BF}_4^-$ (**Mn13a**)*

Растворяли 21,2 мг (0,04 ммоль) комплекса **Mn26a** в 2 мл ТГФ и выдерживали смесь 48 ч при комнатной температуре без перемешивания. При этом наблюдается изменение окраски с темно-коричневой на светло-оранжевую.

Согласно ИК-спектрам конечная смесь содержала фосфониоалленовый комплекс **Mn13a** (ν_{CO} 1996, 1940 cm^{-1}) в качестве основного продукта (~97%) и фосфиновый комплекс (ν_{CO} 1932, 1860 cm^{-1}) в качестве минорного продукта (~3%). После переосаждения пентаном выпавший осадок отделяли декантацией от маточного раствора, промывали пентаном (2×2 мл) и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 17,2 мг (81,1%) комплекса **Mn13a** в виде бежевого порошка. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 1.58 (д, 9H, Me), 3.42 (уш.с, 1H, =CH), 5.07 (с, 5H, Cp), 7.26–7.66 (м, 10H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 33.99 (с, $^+\text{PMe}_3$).

Перегруппировка метилдифенилфосфониокарбенового комплекса Mn26в в фосфониоалленовый $\text{CrMn}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-HC}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})=\text{C}=\text{CPh}_2\}\text{BF}_4^-$ (Mn13в)

Растворяли 78,3 мг (0,120 ммоль) комплекса **Mn26в** в 2 мл ТГФ и выдерживали смесь 24 ч при комнатной температуре без перемешивания. Наблюдалось изменение окраски с вишневой на желто-коричневую. Согласно данным ИК-спектроскопии конечная смесь содержала фосфониоалленовый комплекс **Mn13в** (ν_{CO} 1996, 1948 cm^{-1}) в качестве основного продукта (~90%) и фосфиновый комплекс (ν_{CO} 1932, 1860 cm^{-1}) в качестве минорного (~10%). Добавляли 10 мл пентана и выпавший осадок отделяли от маточника декантацией, промывали пентаном (2×2 мл) и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 59,5 мг (76%) **Mn13в** в виде светло-желтого порошка. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 2.08 (д, 3H, Me), 4.16 (д, 1H, =CH), 5.10 (с, 5H, Cp), 7.08–7.87 (м, 20H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 27.04 (с, $^+\text{PPh}_2\text{Me}$).

Исследование поведения триметилфосфонио(дифенилвинил)карбенового комплекса Mn26а в различных растворителях методом ИК-спектроскопии

а) В ТГФ. 10,6 мг (0,02 ммоль) **Mn26а** растворяли в 1 мл ТГФ ($c = 2 \times 10^{-2}$ М). Отбирали аликвоту раствора и помещали в кювету из CaF_2 , предварительно продутую аргоном. Далее проводили наблюдение за изменением интенсивности полос исходного комплекса и появлением новых полос в области от 1800 до 2100 cm^{-1} . Снимали первые 15 спектров через 2 мин, а затем 100 спектров через 10 мин.

б) В ацетоне. 21,2 мг (0,04 ммоль) **Mn26a** растворяли в 2 мл ацетона ($c = 2 \times 10^{-2}$ М). Отбирали аликвоту раствора и помещали в кювету из CaF_2 , предварительно продутую аргоном. Далее проводили наблюдение за изменением интенсивности полос исходного комплекса и появлением новых полос в области от 1800 до 2100 см^{-1} . Снимали первые 15 спектров через 2 мин, а затем 110 спектров через 10 мин. По завершении превращения продукт из этого опыта – триметилфосфонио(дифенил)алленовый комплекс **Mn13a** – использовали для выращивания монокристаллов из смеси ацетон–пентан (1 : 6).

*Исследование поведения диметилфенилфосфонио(дифенилвинил)карбенового комплекса **Mn26б** в различных растворителях методом ИК-спектроскопии*

а) В ТГФ. 11,9 мг (0,02 ммоль) **Mn26б** растворяли в 1 мл ТГФ ($c = 2 \times 10^{-2}$ М). Отбирали аликвоту раствора и помещали в кювету из CaF_2 , предварительно продутую аргоном. Далее проводили наблюдение за изменением интенсивности полос исходного комплекса и появлением новых полос в области от 1800 до 2100 см^{-1} . Снимали 105 спектров через 5 минут.

б) В ацетоне. 6 мг (0,01 ммоль) **Mn26б** растворяли в 0,5 мл ацетона ($c = 2 \times 10^{-2}$ М). Отбирали аликвоту раствора и помещали в кювету из CaF_2 , предварительно продутую аргоном. Далее проводили наблюдение за изменением интенсивности полос исходного комплекса и появлением новых полос в области от 1800 до 2100 см^{-1} . Снимали первые 15 спектров через 2 мин, а затем 100 спектров через 5 минут.

в) В ацетонитриле. 6 мг (0,01 ммоль) **Mn26б** растворяли в 0,5 мл ацетонитрила ($c = 2 \times 10^{-2}$ М). Отбирали аликвоту раствора и помещали в кювету из CaF_2 , предварительно продутую аргоном. Далее проводили наблюдение за изменением интенсивности полос исходного комплекса и появлением новых полос в области от 1800 до 2100 см^{-1} . Снимали первые 15 спектров через 2 мин, а затем 100 спектров через 5 минут.

Исследование поведения метилдифенилфосфонио(дифенилвинил)карбенового комплекса Mn26в в различных растворителях методом ИК-спектроскопии

а) В ТГФ. 13 мг (0,02 ммоль) комплекса **Mn26в** растворяли в 1 мл ТГФ ($c = 2 \times 10^{-2}$ М). Отбирали аликвоту раствора и помещали в кювету из CaF₂, предварительно продутую аргоном. Далее проводили наблюдение за изменением интенсивности полос исходного комплекса и появлением новых полос в области от 1800 до 2100 см⁻¹. Снимали первые 5 спектров через 5 мин, а затем 100 спектров через 10 мин.

Такие же измерения проведены и для раствора **Mn26в** в ТГФ большей концентрации (26 мг (0,04 ммоль) **Mn26в** в 0,5 мл ТГФ ($c = 8 \times 10^{-2}$ М)). Снимали первые 15 спектров через 2 мин, а затем 100 спектров через 5 мин.

б) В ацетоне. 13 мг (0,02 ммоль) **Mn26в** растворяли в 1 мл ацетона ($c = 2 \times 10^{-2}$ М). Отбирали аликвоту раствора и помещали в кювету из CaF₂, предварительно продутую аргоном. Далее проводили наблюдение за изменением интенсивности полос исходного комплекса и появлением новых полос в области от 1800 до 2100 см⁻¹. Снимали первые пять спектров через 2 мин, затем 36 спектров через 5 мин, после чего снимали 100 спектров через 10 мин.

в) В ацетонитриле. 13 мг (0,02 ммоль) **Mn26в** растворяли в 1 мл ацетонитрила ($c = 2 \times 10^{-2}$ М). Отбирали аликвоту раствора и помещали в кювету из CaF₂, предварительно продутую аргоном. Далее проводили наблюдение за изменением интенсивности полос исходного комплекса и появлением новых полос в области от 1800 до 2100 см⁻¹. Снимали первые 15 спектров через 2 мин, а затем 100 спектров через 5 минут.

Исследование поведения трифенилфосфонио(дифенилвинил)карбенового комплекса Mn26д в растворе ТГФ методом ИК-спектроскопии

14,3 мг (0,02 ммоль) трифенилфосфониокарбенового комплекса **Mn26д** растворяли в 1 мл ТГФ ($c = 2 \times 10^{-2}$ М). Отбирали аликвоту раствора и помещали в кювету из CaF₂, предварительно продутую аргоном. Далее проводили наблюдение за изменением интенсивности полос исходного комплекса и

появлением новых полос в области от 1800 до 2100 см^{-1} . Снимали 10 спектров через 1 мин, а затем 100 спектров через 10 минут.

Перегруппировка метилдифенилфосфониокарбенового комплекса рения в фосфониолефиновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}(\eta^2\text{-HC}^+(\text{PPh}_2\text{Me})=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4^-$ (**Ре6в**)

40 мг (0,06 ммоль) фосфониокарбенового комплекса **Ре14в** растворяли в 1 мл ТГФ (или ацетона), при этом раствор постепенно приобретал желтую окраску и в ИК-спектре появлялись полосы 1988, 1908 см^{-1} , соответствующие комплексу **Ре6в**. Через 1 ч выдерживания в растворе ТГФ к реакционной смеси добавили 10 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок светло-желтого цвета отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром на фильтре и высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 0,39 г (90%) η^2 -фосфониолефинового комплекса **Ре6в**. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , см^{-1}): 1988 (с., CO), 1908 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): 7.80–7.34 (м, 10 H, PPh_2), 7.24 (д, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, $H_{\text{орто}}$ из CPh), 7.15 (т, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, $H_{\text{мета}}$ из CPh), 6.99 (т, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, $H_{\text{пара}}$ из CPh), 5.08 (с, 5 H, Cr), 4.33 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H}(\text{транс})} = 10.4$ Гц, $^3J_{\text{H,P}(\text{цис})} = 15.9$ Гц, $=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$), 4.03 (д.д, $^3J_{\text{H,H}(\text{транс})} = 10.3$ Гц, $^2J_{\text{H,P}} = 6.9$ Гц, 1H, $=\text{C}(\text{H})\text{P}$), 2.14 (д, 3H, $^2J_{\text{H,P}} = 12.7$ Гц, PCH_3). Спектр ЯМР ^{31}P (CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): 32.6 (с, 1P, $^+\text{PPh}_2\text{Me}$).

Перегруппировка диметилфенилфосфониокарбенового комплекса рения **Ре14б** в фосфониолефиновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}(\eta^2\text{-HC}(\text{P}^+\text{Me}_2\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4^-$ (**Ре6б**)

Аналогично превращению **Ре14в** \rightarrow **Ре6в** из 40 мг (0,068 ммоль) комплекса **Ре14б** получено 38,2 мг (89%) η^2 -фосфониолефинового комплекса **Ре6б**. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , см^{-1}): 1984 (с., CO), 1924 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 8.13–7.23 (м, 10H, Ph), 4.82 (с, 5H, Cr), 4.45 (д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H}(\text{транс})} = 10.8$ Гц, $^2J_{\text{H,P}} = 7.6$ Гц, $=\text{C}(\text{H})\text{P}$), 4.36 (д.д, 1 H, $^3J_{\text{H,H}(\text{транс})} = 10.8$ Гц, $^3J_{\text{H,P}(\text{цис})} = 17.0$ Гц, $=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$), 2.56 (д, 3H, $^2J_{\text{H,P}} = 13.4$ Гц, PCH_3), 2.2 (д, 3H, $^2J_{\text{H,P}} = 13.3$ Гц, PCH_3). Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6 , 25°C, δ , м.д.): 33.1 (с, P^+PhMe_2).

IV.3.2. Реакции карбиновых комплексов марганца с вторичными фосфинами

*IV.3.2.1. Реакции $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{CH}_3]\text{BCl}_4^-$ (**Mn34a-BCl4**) с HPPh_2 и HPCy_2*

*Взаимодействие **Mn34a-BCl4** с двумя эквивалентами дифенилфосфина*

К охлажденному до -60°C раствору 248 мг (1,0 ммоль) метилкарбенового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$ (**Mn33a**) в 20 мл гексана быстро добавляли шприцом при интенсивном перемешивании 2,2 мл 1,0 М раствора BCl_3 (2,2 моль) в гексане. При этом наблюдалось образование желтых хлопьев. После перемешивания в течение ~ 15 мин надосадочную жидкость удаляли с помощью канюли, помещенной одним концом через септу в стеклянную трубку (5×50 мм) с закрепленным тефлоновой лентой бумажным фильтром на конце. Желтый осадок **Mn34a-BCl4** промывали 20 мл гексана, а затем суспендировали в 20 мл CH_2Cl_2 при температуре -80°C . При этой же температуре добавляли по каплям через канюлю 350 мкл раствора Ph_2PH (2,0 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 на протяжении ~ 10 мин. Добавление первых капель дифенилфосфина приводила к изменению окраски на темно-синюю (иногда окраска становилась темно-зеленой в случае увеличения температуры или добавления небольшого избытка дифенилфосфина), которая объяснялась образованием фосфониокарбенового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{HPh}_2)-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BCl}_4$ (**Mn35a-BCl4**) (ν_{CO} 2020, 1958 cm^{-1}), при снятии ИК-спектра реакционной смеси при комнатной температуре наряду с указанными полосами наблюдалось нарастание полос фосфинового продукта $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2-\text{CH}(\text{Me})-\text{PPh}_2\text{H}]\text{BCl}_4$ (**Mn37a-PhPh**) (ν_{CO} 1940, 1870 cm^{-1}). После чего добавляли второй эквивалент Ph_2PH при этой же температуре (-80°C) и отогревали раствор до комнатной температуры, при этом по мере отогревания окраска раствора менялась с темно-зеленой вначале на оранжевую, а затем через 5–10 мин на светло-желтую. Данные ИК-спектров указывали на образование **Mn37a-PhPh** в качестве единственного продукта (ν_{CO} 1940, 1870 cm^{-1}). Реакционную смесь опять охлаждали баней жидкий азот–этанол (-80°C) и в холодном виде пропускали через короткую колонку с окисью алюминия (2×5 см), смывая диэтиловым эфиром с колонки желто-оранжевый фильтрат. Летучие вещества отгоняли при пониженном давлении, а остаток перекристаллизовывали

из смеси эфир–гексан (1:5) при температуре -20°C . Получено 562 мг (98%) комплекса **Mn38a-PhPh** в виде желтых кристаллов. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1930 (с., CO), 1862 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (300.1 МГц, C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 1.23 (д.д.д, 3H, $^3J_{\text{H,P}} = 14.85$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 7.45$ Гц, $^3J_{\text{P,H}} = 5.7$ Гц, CH_3), 3.53 (кв.д.д, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.45$ Гц, $^2J_{\text{P,H}} = 7.2$ Гц, $^2J_{\text{P,H}} = 3.8$ Гц, CHMe), 3.91 (д, 5H, $^3J_{\text{P,H}} = 1.8$ Гц, Cp), 6.80–6.91 (м, 5H, Ph), 6.96–7.15 (м, 9H, Ph), 7.58–7.72 (м, 4H, Ph), 7.84–7.92 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц; C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): -11.2 (д, $^2J_{\text{P,P}} = 92.2$ Гц, CPh_2), 101.75 (д, $^2J_{\text{P,P}} = 92.2$ Гц, Mn-PPh_2). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 15.8 (с, CH_3), 34.8 (д.д, $^1J_{\text{P,C}} = 37.15$ Гц, $^1J_{\text{P,C}} = 19.9$ Гц, CHMe), 82.9 (с, Cp), 127.9 (л, $^2J_{\text{P,C}} = 8.9$ Гц, Ph), 128.0 (с, Ph), 128.1 (д, $J_{\text{P,C}} = 8.65$ Гц, Ph), 128.95 (с, Ph), 129.0 (с, Ph), 129.5 (уш.д, $J_{\text{P,C}} = 5.3$ Гц, Ph), 133.35 (д, $J_{\text{P,C}} = 4.1$ Гц, Ph), 133.45 (д, $J_{\text{P,C}} = 4.2$ Гц, Ph), 133.65 (д, $J_{\text{P,C}} = 21.1$ Гц, Ph), 133.65 (уш.д, $J_{\text{P,C}} = 8.9$ Гц, Ph), 134.8 (д, $J_{\text{P,C}} = 21.1$ Гц, Ph), 136.6 (д.д, $^1J_{\text{P,C}} = 23$ Гц, $^3J_{\text{P,C}} = 5$ Гц, C_{unco} Ph), 137.2 (д.д, $^1J_{\text{P,C}} = 36.3$ Гц, $^3J_{\text{P,C}} = 3.3$ Гц, C_{unco} Ph), 137.7 (д.д, $^1J_{\text{P,C}} = 33.5$ Гц, $^3J_{\text{P,C}} = 5.5$ Шц, C_{unco} Ph), 138.6 (д.д, $^1J_{\text{P,C}} = 16.8$ Гц, $^3J_{\text{P,C}} = 7.8$ Шц, C_{unco} Ph), 233.75 (д, $^2J_{\text{P,C}} = 22.6$ Гц, Mn-CO), 233.9 (д, $^2J_{\text{P,C}} = 22.7$ Гц, Mn-CO). Вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{MnO}_2\text{P}_2$, %: C, 68.95; H, 5.05. Найдено, %: C, 68.8; H, 5.2.

Последовательное сочетание Mn34a-BCl₄ с 1 экв. NPhPh₂ и 1 экв. NPSu₂

Карбиновый комплекс **Mn34a-BCl₄**, полученный обработкой раствора 372 мг (1,5 ммоль) метил(этокси)карбинового комплекса **Mn33a** в 30 мл гексана 3,3 мл 1,0 М раствора BCl_3 (3,3 мл, 3,3 ммоль) в гексане как описано в предыдущей методике, суспендировали в 20 мл CH_2Cl_2 при температуре -80°C (баня жидкий азот–этанол) и при этой же температуре по каплям добавляли раствор 250 мкл (1,5 ммоль) Ph_2PH в 2 мл CH_2Cl_2 на протяжении 15 мин при интенсивном перемешивании. К полученному темно-синему раствору **Mn34a-BCl₄** добавляли по каплям раствор 420 мкл (1,5 ммоль) Cu_2PH в 2 мл CH_2Cl_2 . Оранжевую реакционную смесь перемешивали при температуре -80°C в течение 30 мин, а затем обрабатывали избытком Et_3N (420 мкл, 3 ммоль). После охлаждения на бане жидкий азот–этанол (-80°C) быстро фильтровали под сильным током азота через короткую колонку с окисью алюминия (2×5 см), смывая остатки холодным

CH_2Cl_2 . Полученный оранжевый фильтрат упаривали в вакууме. ЯМР ^1H и ^{31}P анализ остатка указывал на присутствие двух дифосфиновых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PCy}_2$ (**Mn38a-PhCy**) и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2$ (**Mn38a-PhPh**) в соотношении $\sim 2.5 : 1$ (данное соотношение было вычислено на основании интенсивности сигналов Cr протонов при δ 3.94 и 3.91 м.д. соответственно). Остаток растворяли в толуоле и фильтровали через короткую колонку с силикагелем (2×5 см), получая в результате желтый раствор, содержащий только смесь указанных дифосфиновых комплексов. Толуол отгоняли при пониженном давлении, полученный желтый остаток растворяли в 30 мл диэтилового эфира и полученный раствор фильтровали через слой целита. К фильтрату при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 140 мкл (1 ммоль) $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, что приводило к выпадению осадка $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{P}^+\text{HCy}_2]\text{BF}_4^-$ (**Mn37a-PhCy-BF₄**) (рН 2–3), при этом менее основной комплекс **Mn38aPhPh** оставался в эфирном растворе. Надосадочную жидкость декантировали и осадок промывали три раза диэтиловым эфиром (3×5 мл). Переосаждением сырого продукта из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--Et}_2\text{O}$ (1 : 10) при комнатной температуре получено 516 мг (51%) чистого комплекса **Mn37a-PhCy-BF₄** в виде желтого микрокристаллического порошка. Объединенные эфирные растворы после декантации и промывки нейтрализовали триэтиламином, фильтровали и упаривали досуха. Перекристаллизацией остатка из смеси эфир–гексан (1:5) при температуре -20°C получено 155 мг (18%) комплекса **Mn38aPhPh**, спектральные данные которого аналогичны указанным выше. Комплекс **Mn37a-PhCy-BF₄**: ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1935 (с., CO), 1870 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl_3 , 25°C , δ , м.д.): 0.64–0.89 (м, 2H, Cy), 0.96–1.24 (м, 2H, Cy), 1.30–1.44 (м, 3H, Cy), 1.50–1.78 (м, 13H, $\text{CHMe} + \text{Cy}$), 1.83–1.94 (м, 2H, Cy), 2.00–2.08 (м, 1H, Cy), 2.10–2.18 (м, 1H, Cy), 2.77–2.90 (м, 1H, Cy), 3.63–3.75 (м, 1H, CHMe), 4.28 (д, 5H, $^3J_{\text{P,H}} = 1.8$ Гц, Cr), 5.94 (д.т, $^1J_{\text{P,H}} = 456.3$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Гц, PHCy_2), 7.41–7.66 (м, 8H, Ph), 7.76–7.84 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (162.0 МГц, CDCl_3 , 25°C , δ , м.д.): 26.85 (уш. д, $^1J_{\text{P,H}} = 456.3$ Гц, PCy_2H), 103.9 (уш. с, Mn--PPh_2). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CDCl_3 , 25°C , δ ,

м.д.): 12.15 (с, *CHMe*), 24.85 (д, $J_{P,C} = 18.6$ Гц, CH_2 Cy), 25.95 (д перекрывается с другим дублетом, $J_{P,C} = 13.35$ Гц, CH_2 Cy), 26.1 (д перекрывается с другим д, $J_{P,C} = 12.7$ Гц, CH_2 Cy), 26.55 (д, $J_{P,C} = 13.8$ Гц, CH_2 Cy), 27.0 (д, $J_{P,C} = 3.15$ Гц, CH_2 Cy), 28.3 (д, $J_{P,C} = 3.8$ Гц, CH_2 Cy), 28.85 (д, $^1J_{P,C} = 35.3$ Гц, *CHMe*), 29.1 (д, $J_{P,C} = 3.1$ Гц, CH_2 Cy), 30.1 (д, $^1J_{P,C} = 36.9$ Гц, CH Cy), 30.35 (с, CH_2 Cy), 83.75 (с, Cp), 129.25 (д перекрывается с другим дублетом, $J_{P,C} = 10.4$ Гц, Ph), 129.35 (д перекрывается с другим дублетом, $J_{P,C} = 9.7$ Гц, Ph), 130.4 (с, C_{nara} Ph), 130.7 (д, $J_{P,C} = 9.35$ Гц, Ph), 131.8 (с, C_{unco} Ph), 132.2 (с, C_{nara} Ph), 134.3 (д, $J_{P,C} = 10.0$ Гц, Ph), 136.2 (д.д, $^1J_{P,C} = 39.85$ Гц, $^3J_{P,C} = 5.35$ Гц, C_{unco} Ph), 232.6 (д, $^2J_{P,C} = 12.2$ Гц, Mn–CO), 232.8 (д, $^2J_{P,C} = 11.85$ Гц, Mn–CO). Вычислено для $C_{33}H_{42}BF_4MnO_2P_2$, %: C, 58.35; H, 6.45. Найдено, %: C, 58.7; H, 6.25.

Депротонирование комплекса Mn37a-PhCy-BF₄ триэтиламино

337 мг (0,5 ммоль) комплекса **Mn37a-PhCy-BF₄** суспендировали в 20 мл диэтилового эфира и прибавляли 140 мкл (1 ммоль) Et₃N. Суспензию интенсивно перемешивали при комнатной температуре на протяжении 30 мин, полученный желтый раствор отделяли декантацией, а осадок триэтиламмониевой соли [Et₃NH]Cl экстрагировали диэтиловым эфиром (2×10 мл). Объединенные эфирные вытяжки фильтровали через целит и летучие вещества отгоняли в вакууме. Желтый остаток перекристаллизовывали из смеси диэтиловый эфир–гексан (1 : 5) при температуре –20 °С, получая 282 мг (96%) комплекса **Mn38a-PhCy** в виде желтых кристаллов, некоторые из которых оказались пригодными для РСА. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1929 (с., CO), 1862 (с., CO). Спектр ЯМР 1H (400.1 МГц, C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 0.36 (т.кв, 1H, $J_{H,H} = 12.6$ Гц, $J_{H,H} = 2.8$ Гц, Cy), 0.71–0.84 (м, 2H, Cy), 0.89–1.14 (м, 3H, Cy), 1.17–1.34 (м, 4H, Cy), 1.36–1.73 (м, 8H, Cy), 1.41 (д.д.д, 3H, $^3J_{P,H} = 14.3$ Гц, $^3J_{H,H} = 7.3$ Гц, $^3J_{P,H} = 2.3$ Гц, *CHMe*), 1.76–1.95 (м, 4H, Cy), 3.84 (д.кв.д, 1H, $^2J_{P,H} = 14.6$ Гц, $^3J_{H,H} = 7.3$ Гц, $^2J_{P,H} = 2.5$ Гц, *CHMe*), 3.94 (д, 5H, $^3J_{P,H} = 1.8$ Гц, Cp), 6.99–7.15 (м, 6H, Ph), 7.67–7.73 (м, 2H, Ph), 7.82–7.88 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (162,0 МГц, C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 0.95 (д, $^2J_{P,P} = 80.5$ Гц, PCy_2), 100.9 (д, $^2J_{P,P} = 80.5$ Гц, Mn– PPh_2). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (100,6 МГц, C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 13.35 (с, *CHMe*), 26.7 (д, $J_{P,C} = 9.7$ Гц, CH_2 Cy), 27.05 (д, $J_{P,C} =$

12.7 Гц, CH₂ Cy), 27.55 (д, J_{P,C} = 7.2 Гц, CH₂ Cy), 27.9 (с, CH₂ Cy), 28.3 (д, J_{P,C} = 18.35 Гц, CH₂ Cy), 29.75 (д, J_{P,C} = 9.8 Гц, CH₂ Cy), 29.9 (с, CH₂ Cy), 31.45 (д, ¹J_{P,C} = 23.15 Гц, CH Cy), 31.95 (д,д, ¹J_{P,C} = 22.15 Гц, ³J_{P,C} = 10.5 Гц, CH Cy), 32.4 (д,д, ¹J_{P,C} = 41.55 Гц, ¹J_{P,C} = 19.75 Гц, CHMe), 32.45 (д, J_{P,C} = 22.55 Гц, CH₂ Cy), 34.75 (с, CH₂ Cy), 34.9 (с, CH₂ Cy), 83.0 (с, Cp), 128.0 (д, J_{P,C} = 23.5 Гц, Ph), 128.2 (д, J_{P,C} = 10 Гц, Ph), 129.0 (с, C_{пара} Ph), 129.75 (с, C_{пара} Ph), 132.2 (д,д, J_{P,C} = 8.8 Гц, J_{P,C} = 1.5 Гц, Ph), 134.35 (д, J_{P,C} = 9.7 Гц, Ph), 136.9 (д, ¹J_{P,C} = 33.2 Гц, C_{unco} Ph), 139.3 (д,д, ¹J_{P,C} = 32.9 Гц, ³J_{P,C} = 5.45 Гц, C_{unco} Ph), 234.1 (д, ²J_{P,C} = 23.8 Гц, Mn–CO), 234.3 (д, ²J_{P,C} = 21.7 Гц, Mn–CO). Вычислено для C₃₃H₄₁MnO₂P₂, %: С, 67.5; Н, 7.0. Найдено, %: С, 67.4; Н, 7.0.

Последовательное сочетание Mn34a-BCl₄ с 1 экв. HPPH₂ и 1 экв. HPCy₂

Карбиновый комплекс **Mn34a-BCl₄**, полученный из 372 мг (1,5 ммоль) **Mn33a** и 3,3 мл 1,0 М раствора BCl₃ (3,3 ммоль) в гексане как описано выше, суспендировали в 20 мл CH₂Cl₂ при температуре –80 °С и при этой же температуре добавляли по каплям раствор 420 мкл (1,5 ммоль) Cy₂PH в 2 мл CH₂Cl₂ на протяжении 15 мин при интенсивном перемешивании, получая темно-фиолетовый раствор **Mn35a-Cy** (ν_{CO} 2018, 1958 см⁻¹). Затем добавляли по каплям раствор 250 мкл (1,5 ммоль) Ph₂PH в 2 мл CH₂Cl₂ на протяжении 15 мин и убрали охлаждающую баню. Фиолетовая окраска раствор по мере отогревания (около 15 мин) переходила в оранжевую примерно в температурном диапазоне от –20 до –10 °С, в котором согласно данным ИК-спектра содержится только **Mn37a-PhCy** (ν_{CO} 1935, 1870 см⁻¹). После полного исчезновения фиолетовой окраски раствор снова охлаждали до –80 °С, добавляли 420 мкл (3 ммоль) Et₃N и быстро пропускали в холодном виде через короткую колонку с окисью алюминия (2×5 см), смывая остатки охлажденным CH₂Cl₂. ЯМР анализ сырого продукта показал, что смесь содержит дифосфиновые комплексы **Mn38a-PhCy** и **Mn38a-PhPh** в соотношении около 50 : 1 на основании интегральной интенсивности сигналов Cp протонов. Сырой продукт растворяли в толуоле и фильтровали через короткую колонку с силикагелем (2×5 см), летучие вещества упаривали в вакууме, а остаток перекристаллизовывали из смеси диэтиловый эфир–гексан (1 : 5) при температуре

–20 °С, получая 818 мг (93%) комплекса **Mn38a-PhCu** в виде желтых кристаллов. Спектральные данные продукта аналогичны указанным выше. Кристаллы **Mn38a-PhCu**, пригодные для РСА, были получены кристаллизацией из смеси эфир–гексан (1:5) при комнатной температуре; данные собирали при температуре 180 К на дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur.

*IV.3.2.2. Реакции $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{Ph}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn346-BPh₄**) с HPPh_2 и HPCu_2*

*Взаимодействие **Mn346-BPh₄** с двумя эквивалентами дифенилфосфина*

К охлажденному до –80°С раствору 292,2 мг (0,5 ммоль) $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{Ph}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn346-BPh₄**) в 10 мл CH_2Cl_2 прибавляли микрошприцом 86 мкл (0,5 ммоль) HPPh_2 . При этом окраска раствора менялась с оранжевой на темно-зеленую. Затем прибавляли вторую порцию 86 мкл (0,5 ммоль) HPPh_2 и отогревали смесь до комнатной температуры. По мере отогревания окраска изменялась с темно-зеленой до коричневой, а через 2 ч становилась желто-коричневой. В ИК-спектре исчезали полосы **Mn346-BPh₄** и появлялись полосы фосфинового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{P}^+\text{Ph}_2\text{H}]\text{BPh}_4$ (**Mn376-PhPh**) (ν_{CO} 1931, 1862 cm^{-1}). К смеси добавляли 61 мкл (0,6 ммоль) Et_3N при –20°С. Полученный раствор передавливали через канюлю на колонку с окисью алюминия и смывали остатки 20 мл CH_2Cl_2 , охлажденного до –80°С. Элюат упаривали досуха. Полученный остаток (349,8 мг) промывали пентаном, а затем толуолом. Толуольную вытяжку хроматографировали на колонке с силикагелем (2 × 10 см). Одну фракцию элюировали смесью гексан–толуол (1 : 1), после чего элюировали фракцию чистым Et_2O . После упаривания эфирной фракции получено 212 мг смеси фосфинового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2\text{H}$ (**Mn386-PhPh**) и второго фосфосодержащего продукта (вероятно, $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$), из которой после кристаллизации получены монокристаллы **Mn386-PhPh**, пригодные для РСА. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1929 (с., CO), 1859 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д.): 4.03 (с, 5H, Cr), 4.88 (уш. д., 1H, CHPh), 7.7–8.3 (уш. м, 30H, Ph, PPh_2). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6D_6 , δ , м.д.): 104.04 (д, $^2J_{\text{PP}} = 50.87$ Гц, MnP), –4.72 (с), –6.8 (д, $^2J_{\text{PP}} = 52.83$ Гц, PPH_2).

Последовательная реакция Mn346-BPh₄ 1 экв. HPPh₂ и 1 экв. HPCy₂

К охлажденному до -80°C раствору 146,1 мг (0,25 ммоль) $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{Ph}]\text{VPh}_4^-$ (**Mn346-BPh₄**) в 10 мл хлористого метилена прибавляли микрошприцом 43 мкл (0,25 ммоль) HPPh₂. Смесь перемешивали при температуре -60°C в течение 30 мин. При этом окраска раствора менялась с оранжевой на темно-зеленую. Затем при температуре при -60°C прибавляли 50,5 мкл (0,25 ммоль) HPCy₂. Снимали охлаждающую баню и отогревали смесь до комнатной температуры. По мере отогревания и перемешивания в течение 15 ч окраска изменялась с зеленой до светло-желтой. В ИК-спектре полученной смеси наблюдались две пары полос в металлокарбонильной области: 1928 и 1860 cm^{-1} и 1942 и 1872 cm^{-1} (в виде плеч к первым двум полосам). Затем прибавляли 30 мкл (0,3 ммоль) Et₃N, перемешивали смесь в течение 10 мин и упаривали досуха. Остаток экстрагировали пентаном (10 мл), а затем толуолом (10 мл). В ИК-спектре пентановой и толуольной вытяжки наблюдается пара полос 1942 и 1876 cm^{-1} . Согласно данным ЯМР ³¹P пентановая вытяжка (39.1 мг после упаривания) представляла собой смесь фосфорорганических соединений, основными из которых являлись два дифосфиновых комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PCy}_2$ в соотношении 1 : 11. Толуольная вытяжка же оказалась чище и содержала только эти два дифосфиновых комплекса в соотношении 1 : 3. После упаривания толуольной вытяжки получено 282,0 мг желтого остатка, судя по данным ЯМР ¹H в смеси также присутствует толуол.

$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ (**Mn386-PhPh**): Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, δ, м.д.): 3.83 (с, 5H, Cr), 5.16 (д., 1H, CHPh), 6.6-8.5 (несколько м, Ph, PPh₂). Спектр ЯМР ³¹P (C₆D₆, δ, м.д.): 104.17 (д, ²J_{PP} = 52.82 Гц, MnPPh), -6.78 (д, ²J_{PP} = 52.82 Гц, PPh₂).

$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{PCy}_2$ (**Mn386-PhCy**): Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, δ, м.д.): 0.5-1.85 (несколько м, 20H, CH₂ Cy), 1.93 (уш.д, ²J_{HP} = 11.79 Гц, 1H, CHP Cy), 2.48 (уш.д, ²J_{HP} = 11.28 Гц, 1H, CHP Cy), 3.83 (с, 5H, Cr), 4.34 (д., ²J_{HP} = 11.28 Гц, CHPh), 6.6-8.5 (несколько м, Ph, PPh₂). Спектр ЯМР ³¹P (C₆D₆, δ, м.д.): 100.02 (д, ²J_{PP} = 31.30 Гц, MnPPh), -3.73 (д, ²J_{PP} = 31.30 Гц, PCy₂).

IV.3.2.3. Получение бидентатных фосфинов из κ^1 -дифосфиновых комплексов
Синтез трифенилфосфин(дикарбонил)(η^5 -циклопентадиенил)марганца
Cr(CO)₂MnPPh₃ (Mn46)

Раствор 3,06 г (15 ммоль) цимантрена и 5,9 г (22,5 ммоль) PPh₃ в 125 мл толуола облучали УФ-светом (лампа ДРЛ 125 Вт) в течение ~12 ч в фотореакторе погружного типа с кварцевой рубашкой для охлаждения проточной водой при интенсивном перемешивании и медленном пропускании азота (или аргона) через раствор. Полученный оранжевый раствор упаривали в вакууме и остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем (2×15 см). Белую и желтую зоны, содержащие непрореагировавшие PPh₃ и ЦТМ, смывали гексаном, после чего смывали смесью гексан–толуол (градиент от 10 : 1 до 1 : 2) желтую зону с продуктом **Mn46**. Раствор упаривали в вакууме и остаток перекристаллизовывали из смеси CH₂Cl₂–гексан (1 : 10) при –20°C. Получено 3,81 г (58%) комплекса **Mn46** в виде желтого микрокристаллического порошка. ИК-спектр (CH₂Cl₂, ν , см⁻¹): 1936 (с., CO), 1870 (с., CO) (ср. лит. [280] ν /см⁻¹ 1937 (с., CO), 1870 (с., CO)). Спектр ЯМР ¹H (400.1 МГц, C₆D₆, 25°C, δ , м.д.): 4.08 (д, 5H, ³J_{H,P} = 1.75 Гц, Cr), 6.95–7.05 (м, 9H, Ph), 7.54–7.61 (м, 6H, Ph). Спектр ЯМР ³¹P {¹H} (162.0 МГц, C₆D₆, 25°C, δ , м.д.): 93.5 (с., MnPPh₃).

Нижеописанные эксперименты по облучению проводили с использованием дуговой ртутной лампы высокого давления ДРЛ-250 (250 Вт), помещенной в кварцевый сосуд с рубашкой для водяного охлаждения. Вытянутую колбу Шленка (4×15 см) вместимостью ~60 мл с рубашкой для водяного охлаждения, которая содержала облучаемую смесь, устанавливали на расстоянии 2 см от сосуда с УФ-лампой. При этом сама колба Шленка была выполнена из пироксовского или молибденового стекла. Один эксперимент по облучению проводили в фотореакторе погружного типа вместимостью 175 мл с рубашкой для водяного охлаждения, используя лампу ДРЛ-250 (250 Вт).

Фотолит Cr(CO)₂MnPPh₃ (Mn46) в бензоле на воздухе

Раствор 200 мг (0,46 ммоль) комплекса **Mn46** в 50 мл бензола облучали при перемешивании на протяжении 2 ч в присутствии воздуха при температуре

проточной воды. ИК-мониторинг реакционной смеси (спектры снимали до облучения и через 10, 30, 60, 100 и 120 мин облучения, а также снимали ИК-спектр концентрированного сырого продукта) показал, что карбонильные полосы ν_{CO} 1936, 1872 cm^{-1} исходного фосфинового комплекса исчезали через 100 мин. В результате облучения образовалась высокодисперсная суспензия бледно-коричневого осадка. Для отделения раствора от осадка раствор упаривали досуха, остаток экстрагировали бензолом (3×10 мл) и переносили экстракт в другую 100-мл колбу Шленка с помощью канюли с бумажным фильтром на конце. Масса бледно-коричневого остатка составила 66,6 мг. Фильтрат упаривали досуха, получая 119,0 мг белого осадка, который согласно данным ЯМР ^1H и ^{31}P содержал 96,6% PPh_3O (выход 93%) в качестве основного продукта и 3,4% PPh_3 . Элементный анализ коричневого осадка показал, что в его составе присутствует марганец помимо углерода и водорода. Найдено, %: С, 26.00; Н, 3.36; Мп, 32.9 (возможно, осадок представляет собой смесь MnO_2 и полимерных производных циклопентадиена). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 7.03 (м, 10.3H, Ph), 7.39 (м, 0.78H), 7.74 (уш.т, 6H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): -5.24 (с, $I = 3.4\%$, PPh_3), 25.68 (с, $I = 96.6\%$, $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$).

*Фотолиз $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_3$ (**Mn46**) в бензоле в атмосфере аргона*

Раствор 200 мг (0,46 ммоль) **Mn46** в 50 мл бензола облучали в атмосфере аргона в течение 8 ч при температуре проточной воды. ИК-мониторинг (спектры снимали до облучения и через 30, 60, 140, 210, 270 и 390 мин облучения) указывал на постепенное исчезновение карбонильных полос ν_{CO} 1936, 1872 cm^{-1} исходного **Mn46**: полное исчезновение этого комплекса наблюдалось через 6,5 ч после начала облучения. Через 8 ч облучения был получен желтый раствор с небольшим количеством коричневого осадка MnO_2 на стенках колбы. Полученный раствор фильтровали через целит и упаривали досуха, получая 127,0 мг оранжевого масла со специфическим запахом HPPH_2 , в котором по данным ЯМР ^{31}P содержится 85,1% PPh_3 , 10,1% HPPH_2 и некоторые другие неидентифицированные продукты (возможно, продукты окисления фосфинов). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 7.04 (м, 11H, Ph), 7.39 (м, 6H, Ph), 7.74 (уш.т, 0.6H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

(C₆D₆, 25°C, δ, м.д.): –40.51 (д, $I = 10.1\%$, $^1J_{\text{H,P}} = 218$ Гц, HPPh_2), –5.22 (с, $I = 85.1\%$, PPh_3), 26.05 (уш.с, $I = 4.79\%$, HP(O)Ph_2). Спектр ЯМР ^{31}P (C₆D₆, 25°C, δ, м.д.): –40.51 (д, $^1J_{\text{H,P}} = 218$ Гц, HPPh_2), –5.22 (с, PPh_3), 25.79 (уш.с, HP(O)Ph_2).

Фотолиз $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_3$ (**Mn46**) в толуоле в атмосфере аргона и последующий фотолиз с добавкой 1 об. % хлористого метилена

В фотохимический реактор загружали 438 мг (1 ммоль) комплекса **Mn46** и 125 мл толуола, полученный желтый раствор облучали УФ-светом при интенсивном перемешивании в течение 4 ч. Несмотря на образование небольшого количества коричневого осадка в ходе облучения ИК-мониторинг смеси указывал на незначительное разложение исходного вещества (интенсивность полос ν_{CO} 1940, 1877 cm^{-1} практически не изменялась). К смеси добавили 1,25 мл CH_2Cl_2 (1% по объему) и продолжили облучение в течение 45 мин. Раствор вначале приобрел оранжевую окраску, а затем постепенно обесцветился, наряду с этим наблюдалось выделение CO и образование некоторого количества коричневого осадка (смесь солей марганца и MnO_2). Полученную суспензию фильтровали через слой целита и бесцветный фильтрат упаривали досуха. Полученный бледно-желтый остаток экстрагировали гексаном (5×2 мл) и фильтровали через короткую колонку с силикагелем (1×3 см). После упаривания растворителя получено 223 мг (85%) PPh_3 в виде белого порошка, чистого согласно данным ЯМР.

Фотолиз $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_3$ (**Mn46**) в CH_2Cl_2 (масштабирование загрузки и тщательный мониторинг интермедиатов методом ИК спектроскопии)

Раствор 438 мг (1 ммоль) **Mn46** в 125 мл хлористого метилена облучали при интенсивном перемешивании в течение 10 мин. Первоначально желтый раствор быстро приобретал оранжевую окраску, а в конце облучения становился почти бесцветным, при этом наблюдалось обильное образование светло-коричневого осадка. Через несколько минут фотолиза в ИК-спектре аликвоты реакционной смеси зафиксировано образование $\text{Cr}(\text{CO})\text{Mn}(\text{PPh}_3)_2$ (ν_{CO} 1820 cm^{-1} , ср. лит. 1827 cm^{-1} [280]). Полученную суспензию фильтровали через слой целита и обрабатывали 0,5 мл 2 М водного раствора NaOH (1 ммоль). Все летучие вещества отгоняли в вакууме, а желтый остаток экстрагировали гексаном (5×5 мл)

и фильтровали через короткую колонку с силикагелем (1×3 см), смывая остатки гексаном, тем самым отделяясь от желто-коричневого полимерного вещества. Фильтрат упаривали в вакууме, получая 241 мг (92%) PPh_3 в виде белого порошка.

*Фотолиз $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_3$ (**Mn46**) в CH_2Cl_2 в присутствии 3 экв. $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$*

1) К раствору 50 мг (0.19 ммоль) комплекса **Mn46** в 1 мл C_6D_6 добавляли 54,1 мкл (0,57 ммоль) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$. Наблюдалось выделение газа. При этом отличий между спектрами ЯМР ^{31}P исходного комплекса и смеси не наблюдалось.

2) К раствору 200 мг (0,46 ммоль) комплекса **Mn46** в 50 мл CH_2Cl_2 добавляли 131 мкл (1,38 ммоль) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$. Наблюдалось выделение газа. Смесь облучали при перемешивании 20 мин при температуре проточной воды. ИК-мониторинг показал полное исчезновение карбонильных полос ν_{CO} 1932, 1864 cm^{-1} исходного комплекса **Mn46** через 10 мин облучения. После облучения образовалась высокодисперсная дисперсия белого вещества, которую упаривали досуха. Полученный остаток экстрагировали бензолом (3×10 мл), экстракт фильтровали через слой целита и упаривали досуха, получая белое твердое вещество (137,4 мг), которое согласно данным ЯМР ^{31}P содержало 75,8% Ph_3P и 24,2% комплекса $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): 1.5–3.6 (сложная смесь сигналов), 7.05 (м, 12H, Ph), 7.38 (м, 6H, Ph), 7.62 (т, 2H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C, δ , м.д.): –5.29 (с, 1P, PPh_3), 21.7 (уш.д, $^1J_{\text{B,P}} = 57.9$ Гц, PBH_3).

*Получение $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PPh}_3$ низкотемпературным облучением раствора **Mn46** в хлористом метиле в присутствии 3 экв. $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$*

К охлажденному до –30°C раствору 200 мг (0,46 ммоль) **Mn46** в 50 мл CH_2Cl_2 добавляли 131 мкл (1,38 ммоль) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$. Смесь облучали при перемешивании при температуре от –30 до –20°C до тех пор, пока не образовалась устойчивая суспензия белого вещества (60 мин). ИК-мониторинг реакционной смеси показал полное исчезновение карбонильных полос ν_{CO} 1932, 1864 cm^{-1} исходного **Mn46** уже через 20 мин облучения. Полученную суспензию упаривали досуха, остаток экстрагировали бензолом (3×10 мл) и экстракт фильтровали через слой целита. Фильтрат упаривали досуха, получая 107 мг белого твердого вещества, из

которого перекристаллизацией из толуола получено 91 мг (72%) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PPh}_3$ в виде белых кристаллов. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 2.2 (д.д, 3H, $^1J_{\text{H,B}} = 192.3$ Гц, $^2J_{\text{H,P}} = 84.6$ Гц, BH_3), 7.00 (м, 9H, $H_{\text{пара}}$ и $H_{\text{мета}}$ из Ph), 7.63 (м, $H_{\text{орто}}$ из Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 21.8 (д, $^1J_{\text{B,P}} = 48$ Гц). Спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): -36.9 (д, $^1J_{\text{B,P}} = 48$ Гц).

Фотолиз Mn46 в ТГФ в отсутствие и в присутствии 1,5 экв. $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (превращение Mn46 в $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\leftarrow\text{SMe}_2$ и $\text{PPh}_3\cdot\text{BH}_3$)

Раствор 438 мг (1 ммоль) комплекса **Mn46** в 125 мл ТГФ облучали УФ-светом при интенсивном перемешивании. При этом раствор вначале быстро приобрел красную окраску, а в ИК-спектре наблюдалось постепенное превращение комплекса **Mn46** (ν_{CO} 1935, 1872 cm^{-1}) в ТГФ-ный комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{ТГФ})$ (ν_{CO} 1928, 1852 cm^{-1}). В ИК-спектрах реакционной смеси, записанных через 0,5 и 1,5 ч облучения, не наблюдалось существенных различий (соотношение **Mn46**/ $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{ТГФ})$ около 2 : 3). К смеси добавляли 0,75 мл 2,0 М раствора $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (1,5 ммоль) в толуоле и облучали еще 30 мин, что в итоге приводило к полной конверсии с образованием $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{ТГФ})$ в качестве единственного металлоорганического продукта по данным ИК-спектроскопии. Реакционную смесь оставляли перемешиваться на ночь без облучения, на следующий день по данным ИК-спектроскопии в полученном оранжевом растворе присутствовали диметилсульфидный комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SMe}_2)$ (ν_{CO} 1930, 1863 cm^{-1}) в качестве основного продукта и небольшое количество цимантрена (ν_{CO} 2020, 1935 cm^{-1}). В спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ раствора присутствовал $\text{PPh}_3\cdot\text{BH}_3$ в качестве единственного фосфор-содержащего продукта. Растворитель упаривали в вакууме и остаток экстрагировали гексаном (5×10 мл), объединенные экстракты фильтровали через слой целита, фильтрат концентрировали и концентрат выдерживали при -20°C на протяжении ночи. Получено 181 мг (76%) $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SMe}_2)$ в виде коричневых кристаллов. Оставшийся белый осадок очищали кристаллизацией из смеси CH_2Cl_2 –гексан (1 : 10), получая 260 мг (95%) $\text{PPh}_3\cdot\text{BH}_3$ в виде белого порошка.

$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SMe}_2)$: ИК-спектр (гексан, ν , cm^{-1}): 1941 (с., CO), 1878 (с., CO) (ср. [281] 1951 (ср., CO), 1944 (с., CO), 1887 (ср., CO), 1880 (с., CO). Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, C_6D_6 , 25°C, δ): 1.57 (с, 6H, SMe_2), 4.07 (с, 5H, Cr).

$\text{PPh}_3 \cdot \text{BH}_3$: Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl_3 , 25°C, δ , м.д.): 0.80–1.75 (м, 3H, BH_3), 7.41–7.46 (м, 6H, Ph), 7.48–7.53 (м, 3H, Ph), 7.55–7.62 (м, 6H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CDCl_3 , 25°C, δ , м.д.): 20.7 (уш.д, $^1J_{\text{B,P}} = 71$ Гц) (ср. [282] 20.6 (уш.д, $^1J_{\text{B,P}} = 68$ Гц)).

Реакция $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2)$ (**Mn38a-PhPh**) с 6 экв. $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ в d_6 -дейтеробензоле (тестовый опыт)

К раствору 27,8 мг (0,05 ммоль) в 0,7 мл дейтеробензола добавляли 27,5 мкл (0,29 ммоль, 6 экв.) $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$. Согласно данным ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ исходный комплекс полностью переходит в соответствующий комплекс с бораном $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2 \cdot \text{BH}_3$ δ 22.52 (с) и 104.56 (с). Согласно данным ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ смесь содержит сигналы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2 \cdot \text{BH}_3$ при δ –37.92 м.д. (с) и интенсивный сигнал $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ при δ –19.35 м.д., что согласуется с исходно взятыми количествами.

Вышеописанные эксперименты показали важность охлаждения в момент первоначального смешивания реагентов и в ходе облучения, а также необходимость контроля качества и количества $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ (т.к. неполная реакция приведет к последующему хелатированию с образованием хелата **Mn50**). Поэтому были проведены дополнительные эксперименты с первоначальным смешением реагентов при низкой температуре.

Фотолит $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\kappa^1\text{-PPh}_2\text{CHMePPh}_2)$ (**Mn38a-PhPh**) в ТГФ в атмосфере Ar

Раствор 287,2 мг (0,5 ммоль) комплекса **Mn38a-PhPh** в 50 мл ТГФ облучали при перемешивании в течение 24 ч при температуре проточной воды. В ходе облучения раствор менял окраску с желтой на оранжевую, которая сохранялась при дальнейшем облучении. ИК-мониторинг реакционной смеси (до облучения и через 10, 30, 110 мин, 6 ч и 24 ч облучения) указывал на быстрое исчезновение исходного комплекса **Mn38aPhPh** (ν_{CO} 1932, 1868 cm^{-1}) с переходом в монокарбонильный продукт (ν_{CO} 1952 cm^{-1}), карбонильная полоса которого при

последующем облучении исчезала очень медленно и все еще наблюдалась в ИК-спектре даже через 24 ч облучения. Согласно данным ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ через 10 мин после начала облучения в реакционной смеси содержалось четыре соединения: исходный комплекс **Mn38aPhPh** с сигналами $\delta -11.52$ м.д. (д, $^2J_{\text{P,P}} = 95$ Гц, PPh_2) и 101.31 м.д. (д, $^2J_{\text{P,P}} = 93$ Гц, $\text{Mn} \leftarrow \text{PPh}_2$), моноядерный продукт замещения одного карбонильного лиганда свободным фосфиновым хвостом **Mn50** с сигналами $\delta 76.69$ и 76.13 м.д. (наличие двух сигналов возможно указывает на существование двух изомеров) и продукт с $\delta 108.96$ м.д. (значение химического сдвига близко к таковому для полученного отдельным образом комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cr}$ (**Mn52**)) и свободный дифосфин $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$ с $\delta -6.81$ м.д. Через 30 мин облучения исходный **Mn38a-PhPh** присутствовал в небольшом количестве, содержание же монокарбонильного продукта **Mn50** увеличилось вдвое и содержание свободного дифосфина продукта с $\delta 108.96$ м.д. практически не изменилось. Через 24 ч облучения полученную смесь пропускали через слой целита и упаривали досуха. Согласно данным ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ содержание хелата **Mn50** уменьшилось, а количество дифосфина возросло, при этом в смеси содержалось большое количество других неидентифицированных фосфорорганических соединений, в том числе дифенилфосфин HPPh_2 ($\delta -40.5$ м.д.).

*Фотолиз $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\kappa^1\text{-PPh}_2\text{CHMePPh}_2)$ (**Mn38a-PhPh**) в CH_2Cl_2 при комнатной температуре (масштабирование загрузки и мониторинг методами ИК и ЯМР)*

Раствор 574 мг (1 ммоль) **Mn38a-PhPh** в 125 мл CH_2Cl_2 облучали 4 ч при интенсивном перемешивании. При этом раствор быстро становился оранжевым и исходный комплекс исчезал через 10-15 мин облучения с превращением в диастереомерные монокарбонильные комплексы $\text{Cr}(\text{CO})\text{Mn}(\kappa^2\text{-PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2)$ (**Mn50**) с соотношением диастереомеров 1 : 2. Эти соединения подвергаются фотохимическому разложению только после продолжительного (4 ч) облучения с образованием суспензии коричневого осадка в слегка желтом растворе. Полученную суспензию фильтровали через слой целита и растворитель упаривали в вакууме. Маслянистый остаток очищали хроматографией на колонке с SiO_2

(2×15 см), бесцветную полосу $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2$ элюировали смесь гексан–толуол (1 : 1). После упаривания и перекристаллизации из смеси CH_2Cl_2 –гексан (1 : 10) $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2$ получен с выходом 20% (80 мг) в виде белых кристаллов.

Mn50: ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , см^{-1}): 1820 (ср., CO) (ср. 1837 см^{-1} (ср., CO) для $\text{Cr}(\text{CO})\text{Mn}(\text{dppm})$ [225]). Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, C_6D_6 , 25°C, δ): 4.24 (т, $^3J_{\text{H,P}} = 1.6$ Гц, Ср минорный изомер), 4.37 (т, $^3J_{\text{H,P}} = 1.45$ Гц, Ср основной изомер). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, C_6D_6 , 25°C, δ): 76.4 (с, минорный изомер), 77.6 (с, основной изомер).

$\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2$: Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, C_6D_6 , 25°C, δ): 1.08 (т.д, 3H, $^3J_{\text{H,P}} = 10.1$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Гц, CHMe), 3.24 (кв, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Гц, CHMe), 7.01–7.10 (м, 12H, Ph), 7.54–7.60 (м, 8H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, C_6D_6 , 25°C, δ): –6.6 (с, PPh_2). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, C_6D_6 , 25°C, δ): 14.05 (т, $^2J_{\text{C,P}} = 8.2$ Гц, CHMe), 27.8 (т, $^1J_{\text{C,P}} = 24.2$ Гц, CHMe), 128.45 (т, $J_{\text{C,P}} = 3.8$ Гц, Ph), 128.55 (с, Ph), 128.65 (т, $J_{\text{P,C}} = 3.3$ Гц, Ph), 133.55 (т, $J_{\text{C,P}} = 10.3$ Гц, Ph), 135.0 (т, $J_{\text{C,P}} = 11.2$ Гц, Ph), 137.15 (т, $^1J_{\text{C,P}} = 5.5$ Гц, C_{unco} Ph), 138.05 (т, $^1J_{\text{C,P}} = 4.5$ Гц, C_{unco} Ph).

*УФ-облучение смеси **Mn38a-PhPh** + 6 экв. $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ в растворе CH_2Cl_2 при температуре от –30 до –10 °С в кварцевом фотореакторе погружного типа*

285 мкл (3 ммоль) диметилсульфида борана $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ добавляли при перемешивании к охлажденному до 0°C раствору 287,2 мг (0,5 ммоль) комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPh}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$ (**Mn38a-PhPh**) в 175 мл хлористого метилена, который был приготовлен в кварцевом реакторе погружного типа. Смесь перемешивали 15 мин, охлаждали до –30 °С и облучали в температурном диапазоне от –30 до –10 °С. Через 30 мин УФ-облучения изначально прозрачный желтый раствор сменил окраску на желто-коричневую. Эта окраска сохранялась при последующем облучении в течение еще 2,5 ч (суммарное время облучения 3 ч). На стенках фотохимического реактора наблюдалось образование коричневого осадка (MnO_2). Полученный раствор переносили в 250-мл колбу Шленка, упаривали в вакууме и полученный желто-коричневый остаток экстрагировали бензолом (2 × 10 мл). Объединенные экстракты упаривали досуха. Согласно

данным спектроскопии ЯМР ^{31}P в полученном остатке после упаривания отсутствовали фосфорсодержащие соединения.

Синтез $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2$ (масштабирование загрузки)

К раствору 574 мг (1 ммоль) **Mn38a-PhPh** в 120 мл CH_2Cl_2 прибавляли по каплям 1,25 мл 2,0 М раствора $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (2,5 ммоль) в толуоле. Смесь облучали при интенсивном перемешивании и охлаждении (-20°C) до тех пор, пока раствор не стал бесцветным (~40 мин). Полученную суспензию фильтровали через слой целита для отделения от белого осадка и растворитель упаривали досуха. Белый остаток, идентифицированный по данным ЯМР как $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2\cdot\text{BH}_3$, суспендировали в 15 мл толуола и добавляли 270 мг (2,4 ммоль) DABCO в твердом виде. Реакционную смесь нагревали при 60°C в течение 4 ч, охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через короткую колонку с SiO_2 (2×5 см), используя толуол в качестве элюента. Фильтрат упаривали при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывали из смеси CH_2Cl_2 –гексан (1 : 10) при температуре -20°C , получая 350 мг (88%) дифосфина $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2$. Спектральные данные для дифосфина аналогичны указанным выше.

$\text{CH}(\text{Me})(\text{PPh}_2\cdot\text{BH}_3)_2$: Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 1.43 (т.д, 3H, $^3J_{\text{H,P}} = 15$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, CHMe), 1.50–2.50 (уш.м, 6H, BH_3), 3.91 (т.кв, 1H, $^2J_{\text{H,P}} = 14.5$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, CHMe), 6.89–6.99 (м, 6H, Ph), 7.00–7.04 (м, 6H, Ph), 7.85–7.92 (м, 4H, Ph), 8.05–8.13 (м, 4H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CDCl_3 , 25°C , δ , м.д.): 23.9 (уш.д, $^1J_{\text{B,P}} = 50.2$ Гц, PBH_3). Спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128.4 МГц, CDCl_3 , 25°C , δ , м.д.): -37.5 (уш.с, PBH_3). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, C_6D_6 , 25°C , δ , м.д.): 13.7 (с, CHMe), 27.9 (т, $^1J_{\text{C,P}} = 23.1$ Гц, CHMe), 128.35 (с, Ph), 128.5 (д, $J_{\text{C,P}} = 10$ Гц, Ph), 128.75 (д, $J_{\text{C,P}} = 10.2$ Гц, Ph), 131.15 (д, $J_{\text{C,P}} = 2.0$ Гц, Ph), 131.35 (д, $J_{\text{C,P}} = 2.5$ Гц, Ph), 133.65 (d, $J_{\text{C,P}} = 9.1$ Гц, Ph), 133.95 (д, $J_{\text{C,P}} = 9.5$ Гц, Ph).

*Фотолиз **Mn38a-PhPh** в хлористом метиле в присутствии $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$*

К раствору 574 мг (1 ммоль) дифосфинового комплекса **Mn38a-PhPh** в 120 мл CH_2Cl_2 прибавляли по каплям 275 мкл (2,0 ммоль) $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ и перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре. Согласно ИК-спектру происходило превращение нейтрального **Mn38a-PhPh** (ν_{CO} 1930, 1862 cm^{-1}) в катионный

Mn37aPhPh-BF₄ (ν_{CO} 1940, 1869 cm^{-1}). Полученную смесь облучали при интенсивном перемешивании до тех пор, пока раствор не обесцветился (~15 мин) и не прекратилось выделение CO. Полученную суспензию фильтровали через слой целита и фильтрат обрабатывали насыщенным азотом 2 М водным раствором NaOH (2 мл, 4 ммоль). Все летучие вещества отгоняли в вакууме и желто-коричневый остаток экстрагировали толуолом (3×5 мл), после чего экстракт пропускали через короткую колонку с силикагелем (1×5 см), используя толуол в качестве элюента. Раствор упаривали в вакууме масляного насоса и желтоватый остаток перекристаллизовывали из смеси CH₂Cl₂–гексан (1:10) при температуре –20°C, получая 358 мг (90%) дифосфина PPh₂CH(Me)PPh₂. Спектральные данные продукта соответствовали указанным выше.

Фотолиз раствора Mn37aPhCy-BF₄ в хлористом метилена

Раствор 945 мг (1,4 ммоль) комплекса **Mn37aPhCy-BF₄** в 120 мл хлористого метилена облучали при интенсивном перемешивании до тех пор, пока раствор не обесцветился (около 10 мин) и не прекратилось выделение CO. Полученную суспензию фильтровали через слой целита и добавляли 1,5 мл насыщенного азотом 2 М раствора NaOH (3 ммоль). Все летучие вещества отгоняли в вакууме, а полученный желтый остаток экстрагировали пентаном (3×10 мл) и фильтровали через короткую колонку с нейтральной окисью алюминия (0.5×3 см), смывая остатки пентаном, тем самым отделяясь от желтого-коричневого полимерного осадка после облучения. Упариванием фильтрата получено 557 мг (97%) PPh₂CH(Me)PCy₂ в виде бледно-желтого вязкого масла. Спектр ЯМР ¹H (400.1 МГц, C₆D₆, 25°C, δ , м.д.): 1.12–1.50 (м, 13H, CHMe + Cy), 1.58–1.93 (м, 11H, Cy), 2.11–2.19 (м, 1H, Cy), 2.74 (кв.д, 1H, ³J_{H,H} = 7.15 Гц, ²J_{H,P} = 1.05 Гц, CHMe), 7.03–7.16 (м перекрывается с остаточными сигналами растворителя, 6H, Ph), 7.64–7.75 (м, 4H, Ph). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (162.0 МГц, C₆D₆, 25°C, δ , м.д.): –5.55 (д, ²J_{P,P} = 123.1 Гц, PPh₂), 0.5 (д, ²J_{P,P} = 123.1 Гц, PCy₂). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (100.6 МГц, C₆D₆, 25°C, δ , м.д.): 13.65 (д.д, ²J_{C,P} = 13.05 Гц, ²J_{P,C} = 3.65 Гц, CHMe), 23.65 (д.д, ¹J_{C,P} = 32.3 Гц, ¹J_{C,P} = 22.4 Гц, CHMe), 26.7 (д, J_{C,P} = 2.0 Гц, CH₂ Cy), 27.5 (с, CH₂ Cy), 27.55 (д, J_{C,P} = 9.1 Гц, CH₂ Cy), 27.65 (д, J_{C,P} = 8.9 Гц, CH₂ Cy), 27.65 (с, CH₂

Су), 30.1 (д, $J_{C,P} = 14.5$ Гц, CH_2 Су), 30.1 (с, CH_2 Су), 31.8 (д,д, $^1J_{C,P} = 20.0$ Гц, $^3J_{C,P} = 5.3$ Гц, СН Су), 32.7 (д, $^1J_{C,P} = 10.1$ Гц, СН Су), 32.8 (д, $^1J_{C,P} = 9.7$ Гц, СН Су), 33.0 (д, $J_{C,P} = 4.1$ Гц, СН Су), 33.2 (д, $J_{PC} = 4.9$ Гц, СН Су), 128.1 (д, $J_{C,P} = 6.6$ Гц, Ph), 128.3 (д, $J_{C,P} = 7.0$ Гц, Ph), 128.3 (с, Ph), 128.8 (с, Ph), 133.85 (д,д, $J_{C,P} = 18.7$ Гц, $J_{C,P} = 3.1$ Hz, Ph), 134.45 (д, $^1J_{P,C} = 20.7$ Гц, Ph), 138.25 (д,д, $^1J_{C,P} = 20.15$ Гц, $^3J_{C,P} = 10.5$ Гц, C_{unco} Ph), 138.7 (д,д, $^1J_{C,P} = 14.7$ Гц, $^3J_{C,P} = 4.4$ Гц, C_{unco} Ph). МСВР (ИЭС), m/z вычислено для $C_{26}H_{37}P_2$: 411.2370 ($M+H^+$), найдено: 411.2370.

IV.3.2.4. Синтез гомо- и гетеробиядерных κ^1, κ^1 -дифосфиновых комплексов

Синтез $Cp(CO)_2Mn \leftarrow PPh_2CH(CH_3)PPh_2 \rightarrow Mn(CO)_2Cp$ (**Mn52**)

В колбу Шленка поместили 204,1 мг ЦТМ (1 ммоль), растворили в 30 мл ТГФ. Сняли ИК-спектр. Облучали дуговой ртутной лампой (125 Вт) при охлаждении ($-20^\circ C$) в течение 50 мин. По мере облучения раствор приобретал малиновую окраску. Согласно ИК-спектрам, конверсия ЦТМ составила $\sim 95\%$. Добавили раствор 287,2 мг (0,5 ммоль) **Mn38a-PhPh** в 10 мл ТГФ (**Mn38a-PhPh** плохо растворяется в ТГФ при комнатной температуре, но растворяется постепенно при нагревании). Смесь сконцентрировали наполовину и оставили перемешиваться на ночь. На следующий день наблюдение появления бурого осадка, которое скорее всего связано с разложением избыточного $Cp(CO)_2Mn(ТГФ)$ с образованием MnO_2 . Полученный желтый раствор пропустили через слой Al_2O_3 (1×3 см) и остатки на сорбенте смывали ТГФ. Раствор упаривали с периодическим добавлением толуола так, чтобы в итоге остался гомогенный раствор в толуоле (~ 4 мл). Полученный раствор оставляли при комнатной температуре на 5 ч, при этом наблюдалось постепенное образование желтых кристаллов. Кристаллы отделяли декантацией и высушивали в вакууме. Получено 217 мг (57,8%) биядерного комплекса **Mn52**. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1928 (с., CO), 1860 (с., CO). Спектр ЯМР 1H (C_6D_6 , δ , м.д.): 1.83 (м, 3 H, CH_3), 3.90 (с, 10 H, C_5H_5), 4.01 (м, 1 H, СН), 6.9-7.7 (м, 20 H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6D_6 , δ , м.д.): 109.89 (с, $MnPPh_2$). Вычислено для $C_{40}H_{34}Mn_2O_4P_2$ (%): C, 64.01; H, 4.57; Mn, 14.64. Найдено (%): C, 64.02; H, 4.55; Mn, 14.3. Монокристаллы **Mn52**, пригодные для РСА, получены кристаллизацией из чистого толуола.

Взаимодействие Mn38a-PhPh с [RhCl(COD)]₂

К раствору 114,9 мг (0,2 ммоль) $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPPH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPH}_2$ (**Mn38a-PhPh**) в 10 мл ТГФ прибавляли 49,3 мг (0,1 ммоль) циклооктадиенового комплекса родия $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$. Смесь перемешивали в течение 1 ч, а затем упаривали досуха. При этом уже через 5 мин перемешивания окраска раствора становилась светло-зеленой. Полученный остаток промывали гексаном. Получено 117,4 мг (82,4%) комплекса $[\text{CrMn}(\mu\text{-PPH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPH}_2)(\mu\text{-CO})_2\text{RhCl}]_2$ (**MnRh-2**). Спектр ЯМР ^1H получился уширенным, однако сигналы в спектре ЯМР ^{31}P удалось различить. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1787 (ср., CO), 1755 (с., мост. CO), 1743 (плечо, CO). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , δ , м.д.): 61.01-64.29 (три квартета, 2P, RhP), 100.59-101.09, 100.86-101.37, 102.20-102.71 (три д, $^2J_{\text{PP}} = 82.2$ Гц, MnP). Монокристаллы **MnRh-2** для РСА получены медленной диффузией Et_2O и гексана в раствор продукта в ТГФ.

IV.3.3. Реакции карбиновых комплексов Mn и Re с дифосфинами ряда dpprt

*Реакция $[\text{Cr}(\text{CO})_2^+\text{Mn}\equiv\text{C-Ph}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn346-BPh₄**) с dpprt*

К суспензии 584 мг (1 ммоль) фенилкабринового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2^+\text{Mn}\equiv\text{C-CH}_2\text{Ph}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn346-BPh₄**) в 30 мл хлористого метилена добавляли 384 мг (1 ммоль) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPH}_2$ в твердом виде при температуре -80°C . За несколько минут цвет реакционной смеси изменился с желто-коричневого на зеленый, а затем постепенно стал темно-красным. Раствор постепенно отогревали до комнатной температуры на протяжении 1 ч. При этом красная окраска реакционной смеси исчезла при температуре около -20°C и наблюдалось образование коричневого осадка. Полученный желтый раствор фильтровали через слой целита, фильтрат концентрировали до объем ~ 3 мл и продукт высаживали добавлением 30 мл диэтилового эфира. Осаждение завершали в морозильной камере (-20°C), осадок отделяли от раствора декантацией и промывали диэтиловым эфиром (2×10 мл). Сырой продукт перекристаллизовывали медленной диффузией 20 мл гексана в раствор $\overline{\text{Ph-C}^--\text{Ph}_2^+\text{P-CH}_2^-\text{PPh}_2} \text{BPh}_4^-$ (**PP1-BPh₄**) в 2 мл хлороформа при комнатной температуре, получая 756 мг (83%) сольвата фосфонийлида **PP1-BPh₄·CHCl₃** в виде блестящих желтых игл. Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl_3 , 25°C , δ , м.д.):

2.45 (т, 2Н, $^2J_{\text{H,P}} = 12.5$ Гц, PCH_2P), 6.61 (т, 4Н, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, $H_{\text{пара}} \text{BPh}_4$), 6.65–6.73 (д перекрывается с триплетом, 10Н, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, $H_{\text{орто}} \text{CPh} + H_{\text{мета}} \text{BPh}_4$), 6.94 (т, 1Н, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Гц, $H_{\text{пара}} \text{CPh}$), 7.05 (т, 2Н, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Гц, $H_{\text{мета}} \text{CPh}$), 7.22–7.28 (м перекрывается с сигналами сольватных протонов CHCl_3 , 9Н, $H_{\text{орто}} \text{BPh}_4$), 7.45–7.52 (м, 8Н, $H_{\text{орто}} \text{PPh}_2$), 7.57 (т.д, 8Н, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, $^4J_{\text{H,P}} = 3.2$ Гц, $H_{\text{мета}} \text{PPh}_2$), 7.75 (уш.т, 4Н, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $H_{\text{пара}} \text{PPh}_2$). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CDCl_3 , 25°C, δ , м.д.): 11.6 (с, $^+\text{PPh}_2$). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CDCl_3 , 25°C, δ , м.д.): 24.8 (т, $^1J_{\text{P,C}} = 53.0$ Гц, CH_2), 34.45 (т, $^1J_{\text{P,C}} = 93.0$ Гц, CPh), 122.0 (с, $C_{\text{пара}} \text{BPh}_4$), 122.85 (т, $^3J_{\text{P,C}} = 12.0$ Гц, $C_{\text{орто}} \text{CPh}$), 123.1 (с, $C_{\text{пара}} \text{CPh}$), 125.1 (д.д, $^1J_{\text{P,C}} = 80.0$ Гц, $^3J_{\text{P,C}} = 3.5$ Гц, $C_{\text{унко}} \text{PPh}_2$), 125.65 (кв, $^2J_{\text{B,C}} = 2.6$ Гц, $C_{\text{орто}} \text{BPh}_4$), 129.4 (с, $C_{\text{мета}} \text{CPh}$), 130.1 (кв., $J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц, PPh_2), 132.5 (кв., $J_{\text{P,C}} = 5.8$ Гц, PPh_2), 134.6 (с, $C_{\text{пара}} \text{PPh}_2$), 134.9 (уш. с, $C_{\text{унко}} \text{CPh}$), 136.3 (с, $C_{\text{мета}} \text{BPh}_4$), 164.15 (кв, $^1J_{\text{B,C}} = 49.3$ Гц, $C_{\text{унко}} \text{BPh}_4$). МС (ИЭС, режим положительных ионов), m/z : 473.3 (M^+). Вычислено для $\text{C}_{57}\text{H}_{48}\text{BCl}_3\text{P}_2$ (**PP1-BPh₄**• CHCl_3), %: С, 75.06; Н, 5.30. Найдено, %: С, 75.16; Н, 5.24. Строение **PP1-BPh₄** было также подтверждено методом РСА. Монокристаллы, пригодные для РСА, были получены кристаллизацией из смеси CDCl_3 –гексан (1 : 5). Установлено, что 1,1,3,3-тетраakis(фенил)-4-фенил-2-дигидро- λ^5 -1,3-дифосфетий тетрафенилборат **PP1-BPh₄** кристаллизуется в виде двух независимых молекул на одну элементарную ячейку вместе с молекулами CH(D)Cl_3 .

Реакция $[\text{Cr}(\text{CO})_2^+\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{Ph}]\text{BPh}_4^-$ (**Mn346-BPh₄**) с дифосфином $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PCy}_2$

К суспензии 625 мг (1,07 ммоль) карбинового комплекса **Mn346-BPh₄** в 40 мл CH_2Cl_2 прибавляли по каплям раствор 440 мг (1,07 ммоль) $\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{PCy}_2$ в 2 мл CH_2Cl_2 при -80°C . За несколько минут окраска реакционной смеси изменилась с желто-коричневой на красную и твердые частицы постепенно растворились. Раствор отогревали до комнатной температуры 1,5–2 ч. При температуре около -50°C смесь приобретала глубокую оранжевую окраску, указывающую на образование $\text{Ph}-\text{C}^--\text{Ph}_2^+\text{P}-\text{CH}(\text{Me})-\text{PCy}_2 \text{BPh}_4^-$ (**PP3-BPh₄**). Раствор охлаждали до температуры -80°C и быстро пропускали через короткую колонку с флорисилом (2×5 см), смывая остатки холодным хлористым метиленом. Фильтрат

концентрировали до объема ~10 мл и снова пропускали через слой целита. Полученный раствор концентрировали до объема ~2 мл и продукт высаживали добавлением 50 мл пентана. Выпавший желто-коричневый осадок промывали пентаном (2×10 мл) и высушивали в вакууме масляного насоса, получая 832 мг (95%) сырого **PP3-VPh₄** в виде светло-коричневого порошка. Несмотря на то, что продукт оказался чистым по результатам элементного анализа и ЯМР спектроскопии, он содержал следовые количества парамагнитных соединений Mn(II), отделиться от которых удалось кристаллизацией из смеси CH₂Cl₂-EtOH (1:5), при этом фосфониофосфоний илид **PP3-VPh₄** получен в виде желтых кристаллов с выходом 90% (788 мг). Спектр ЯМР ¹H (400.1 МГц, CDCl₃, 25°C, δ): 0.80 (д.д.д, 3H, ³J_{P,H} = 19.85 Гц, ³J_{P,H} = 16.75 Гц, ³J_{H,H} = 7.6 Гц, CHMe), 1.08–1.70 (м, 12H, CH₂ Cy), 1.74–2.11 (м, 8H, CH₂ Cy), 2.16–2.27 (м, 1H, CH Cy), 2.47–2.58 (м, 1H, CH Cy), 3.22–3.35 (м, 1H, CHMe), 6.72 (д, 2H, ³J_{H,H} = 7.4 Гц, H_{орто} CPh), 6.88 (уш. т, 4H, ³J_{H,H} = 7.1 Гц, H_{пара} VPh₄), 6.97–7.04 (т перекрывается с другим триплетом, 9H, ³J_{H,H} = 7.3 Гц, H_{пара} CPh + H_{мета} VPh₄), 7.16 (т, 2H, ³J_{H,H} = 7.7 Гц, H_{мета} CPh), 7.40–7.46 (м, 8H, H_{орто} VPh₄), 7.49–7.75 (м, 10H, PPh₂). Спектр ЯМР ¹H{³¹P} (400.1 МГц, CDCl₃, 25°C, δ): 0.80 (д, 3H, ³J_{H,H} = 7.6 Гц, CHMe), 1.08–1.70 (м, 12H, CH₂ Cy), 1.74–2.02 (м, 7H, CH₂ Cy), 2.07 (д, 1H, J_{H,H} = 12.2 Гц, CH₂ Cy), 2.22 (т, 1H, ³J_{H,H} = 12.5 Гц, CH Cy), 2.52 (уш.т, 1 H, ³J_{H,H} = 12.0 Гц, CH Cy), 3.29 (кв, 1 H, ³J_{H,H} = 7.6 Гц, CHMe), 6.72 (д, 2H, ³J_{H,H} = 7.4 Гц, H_{орто} CPh), 6.88 (уш.т, 4H, ³J_{H,H} = 7.1 Гц, H_{пара} VPh₄), 6.97–7.04 (т перекрывается с другим триплетом, 9H, ³J_{H,H} = 7.3 Гц, H_{пара} CPh + H_{мета} VPh₄), 7.16 (т, 2H, ³J_{H,H} = 7.7 Гц, H_{мета} CPh), 7.40–7.46 (м, 8H, H_{орто} VPh₄), 7.49–7.75 (м, 10H, PPh₂). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (162.0 МГц, CDCl₃, 25°C, δ): 19.15 (д, ²J_{P,P} = 21.4 Гц, PPh₂), 43.65 (д, ²J_{P,P} = 21.4 Гц, PCy₂). Спектр ¹³C{¹H} (100.6 МГц, CDCl₃, 25°C, δ): 10.05 (т, ²J_{P,C} = 4.9 Гц, CHMe), 23.25 (с, CH₂ Cy), 23.3 (с, CH₂ Cy), 26.0 (д.д, ¹J_{P,C} = 53 Гц, ¹J_{P,C} = 47.8 Гц, CHMe), 26.05 (д, J_{P,C} = 16.8 Гц, CH₂ Cy), 26.2 (с, CH₂ Cy), 26.25 (д, J_{P,C} = 2.2 Гц, CH₂ Cy), 26.3 (с, CH₂ Cy), 26.45 (с, CH₂ Cy), 26.8 (д, J_{P,C} = 2.1 Гц, CH₂ Cy), 26.95 (д, J_{P,C} = 12.6 Гц, CH₂ Cy), 28.15 (д, J_{P,C} = 2.6 Гц, CH₂ Cy), 28.25 (д, J_{P,C} = 2.45 Гц, CH₂ Cy), 26.9 (д.д, ¹J_{P,C} = 93.8 Гц, ¹J_{P,C} = 79.1 Гц, CPh), 36.0 (д.д, ¹J_{P,C} = 34.7 Гц, ³J_{P,C} = 5.6 Гц, CH Cy),

36.2 (д.д, $^1J_{P,C} = 35.3$ Гц, $^3J_{P,C} = 2.2$ Гц, *CH Cy*), 121.7 (с, C_{nara} VPh_4), 122.7 (д перекрывается с соседними дублетами, $J_{P,C} = 11.7$ Гц, Ph), 122.8 (д перекрывается с соседними дублетами, $J_{P,C} = 6.5$ Гц, Ph), 122.85 (д.д, $^1J_{P,C} = 76.3$ Гц, $^3J_{P,C} = 2.6$ Гц, C_{unco} PPh_2), 125.55 (уш.кв, $^2J_{B,C} = 2.3$ Гц, C_{opto} VPh_4), 126.3 (д.д, $^1J_{P,C} = 73.1$ Гц, $^3J_{P,C} = 6.1$ Гц, C_{unco} PPh_2), 129.6 (с, Ph), 130.05 (д, $^2J_{P,C} = 12.6$ Гц, C_{opto} PPh_2), 130.2 (д, $^2J_{P,C} = 12.5$ Гц, C_{opto} PPh_2), 131.7 (д, $^2J_{P,C} = 11.0$ Гц, C_{opto} PPh_2), 133.15 (д, $^2J_{P,C} = 10.9$ Гц, C_{opto} PPh_2), 133.4 (д, $J_{P,C} = 2.8$ Гц, Ph), 134.75 (д, $J_{P,C} = 2.8$ Гц, PPh_2), 135.5 (т, $^2J_{P,C} = 2.6$ Гц, C_{unco} CPh), 136.4 (с, C_{meta} VPh_4), 164.3 (кв, $^1J_{B,C} = 49.3$ Гц, C_{unco} $^{11}VPh_4$), 164.3 (септет, $^1J_{B,C} = 16.4$ Гц, C_{unco} $^{10}VPh_4$). МСВР (ИЭС, режим положительных ионов): 499.2678 (M^+); найдено 499.2678. МСВР (ИЭС, режим отрицательных ионов): 318.1694 ($^{10}VPh_4$); найдено 318.1700. Монокристаллы **PP3-VPh₄** получены кристаллизацией из смеси CH_2Cl_2 –EtOH (1 : 5) при комнатной температуре.

Реакция $[Cr(CO)_2^+Mn\equiv C-Tol]VCl_4^-$ (**Mn34в-VCl₄**) с *dppm*

К раствору 162 мг (0,5 ммоль) $Cr(CO)_2Mn=C(Tol)OEt$ в 20 мл гексана, охлажденному до -60 °С, быстро добавляли 1,1 мл 1,0 М раствора VCl_3 (1,1 ммоль) в гексане при интенсивном перемешивании. Выпавший желтый осадок $[Cr(CO)_2Mn^+\equiv CTol]VCl_4^-$ (**Mn34в-VCl₄**) перемешивали 15 мин при -80 °С и надосадочную жидкость удаляли через канюлю с бумажным фильтром на конце. Осадок промывали 20 мл гексана и суспендировали в 20 мл CH_2Cl_2 при -80 °С. К полученной суспензии добавляли 192 мг (0,5 ммоль) *dppm*, после чего через несколько минут реакционная смесь становилась гомогенной и приобретала зеленую окраску, которая постепенно сменялась на темно-красную. Смесь отогревали до комнатной температуры на протяжении 1 ч. При этом красный цвет реакционной смеси исчезал при -20 °С, наблюдалось выделение газа и образование коричневого осадка. Полученный желтый раствор $\overbrace{Tol-C^--Ph_2^+P-CH_2-}^+PPh_2 VCl_4^-$ (**PP2-VCl₄**) фильтровали через слой целита, фильтрат разбавляли 10 мл ТГФ и добавляли 171 мг (0,5 ммоль) $NaVPh_4$. Полученную смесь интенсивно перемешивали на протяжении ночи при комнатной температуре, упаривали в вакууме и остаток экстрагировали CH_2Cl_2 (2×5 мл). Объединенные

экстракты фильтровали через слой целита, добавляли 15 мл этанола и полученный раствор концентрировали до ~30% от объема, что вызывало кристаллизацию тетрафенилбората 1,1,3,3-тетраakis(4-метилфенил)-4-фенил-2-дигидро- λ^5 -1,3-дифосфетия (**PP2-BPh₄**), которую завершали выдерживанием при -20 °C на протяжении ночи. Надосадочную жидкость удаляли декантацией, осадок промывали 5 мл этанола и тщательно высушивали в вакууме масляного насоса. Получено 304 мг (81%) (**PP2-BPh₄**) в виде ярко-желтого микрокристаллического порошка. Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl_3 , 25°C, δ , м.д.): 2.21 (с, 3H, CH_3 Tol), 2.44 (т, 2H, $^2J_{\text{H,P}} = 12.5$ Гц, CH_2), 6.63 (уш.т, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, $H_{\text{пара}}$ BPh₄), 6.72 (т, 8H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц, $H_{\text{мета}}$ BPh₄), 6.74 (AB система, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Гц, CH Tol), 7.25–7.31 (м перекрывается с остаточными сигналами CHCl_3 , 8H, $H_{\text{орто}}$ BPh₄), 7.45–7.52 (м, 8H, $H_{\text{орто}}$ PPh₂), 7.57 (т.д, 8H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, $^4J_{\text{H,P}} = 3.3$ Гц, $H_{\text{мета}}$ PPh₂), 7.70–7.76 (уш.т, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Гц, $H_{\text{пара}}$ PPh₂). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CDCl_3 , 25°C, δ , м.д.): 10.7 (с, PPh₂). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CDCl_3 , δ): 20.9 (с, CH_3 Tol), 24.8 (т, $^1J_{\text{C,P}} = 53.0$ Гц, CH_2), 33.6 (т, $^1J_{\text{C,P}} = 93.6$ Гц, C(Tol)), 121.9 (с, $H_{\text{пара}}$ BPh₄), 122.9 (т, $^3J_{\text{C,P}} = 11.8$ Гц, $H_{\text{орто}}$ Tol), 125.1 (д.д, $^1J_{\text{C,P}} = 79.5$ Гц, $^3J_{\text{C,P}} = 4.2$ Гц, C_{unco} PPh₂), 125.6 (кв, $^2J_{\text{B,C}} = 2.2$ Гц, $H_{\text{орто}}$ BPh₄), 130.0 (вирт.квин, $J_{\text{C,P}} = 6.7$ Гц, PPh₂), 130.1 (с перекрывается с вирт.квин, $C_{\text{мета}}$ Tol), 131.6 (уш.с, C_{unco} Tol), 132.4 (вирт.квин, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц, PPh₂), 132.9 (с, $C_{\text{пара}}$ Tol), 134.5 (с, $C_{\text{пара}}$ PPh₂), 136.3 (с, $C_{\text{мета}}$ BPh₄), 164.15 (кв, $^1J_{\text{B,C}} = 49.4$ Гц, C_{unco} BPh₄). МСВР (ИЭС), m/z: вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{P}_2$ 487.1744 (M^+), найдено: 487.1730.

Реакция $[\text{Cr}(\text{CO})_2^+\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{Me}]\text{BCl}_4^-$ (**Mn34a-BCl₄**) с *drpm*

К охлажденному до -60°C раствору 124 мг (0,5 ммоль) $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$ в 20 мл гексана добавляли шприцом 1,1 мл 1,0 М раствора BCl_3 (1,1 ммоль) в гексане при интенсивном перемешивании. Полученную бледно-желтую суспензию перемешивали 15 мин при -80 °C, надосадочную жидкость декантировали с помощью канюли с бумажным фильтром на конце. Осадок карбинового комплекса **Mn34a-BCl₄** промывали 20 мл гексана и суспендировали в 20 мл CH_2Cl_2 при температуре -80 °C. К полученной суспензии прибавляли 192 мг (0,5 ммоль) *drpm*, через несколько минут цвет смеси

становился зеленым, а затем постепенно желтым. В ИК-спектре наблюдаются только полосы фосфониокетенового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})\text{Mn}(\eta^3\text{-}(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2^+\text{PPh}_2\text{C}(\text{Me})=\text{C}=\text{O})]\text{VCl}_4$ (**Mn56a-VCl₄**) (ν_{CO} 1932, $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{O}}$ 1785–1695 cm^{-1}). Смесь медленно отогрели до комнатной температуры, разбавляли 10 мл ТГФ и добавляли 171 мг (0,5 ммоль) NaVPh_4 . Полученную желтую смесь интенсивно перемешивали на протяжении ночи, упаривали в вакууме и желтый остаток экстрагировали CH_2Cl_2 (3×5 мл), объединенные вытяжки пропускали через короткую колонку с силикагелем (4×1 см), используя CH_2Cl_2 в качестве элюента. Элюат упаривали в вакууме и остаток очищали кристаллизацией из смеси ТГФ–толуол (1 : 5). Получено 371 мг (82%) (фосфино)кетенового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})\text{Mn}(\eta^3\text{-}(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2^+\text{PPh}_2\text{C}(\text{Me})=\text{C}=\text{O})]\text{VPh}_4$ (**Mn56a-VPh₄**) в виде бледно-желтого порошка. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1932 (с., CO), 1785–1695 (ср., уш., C=C=O). Спектр ЯМР ^1H (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): 1.36 (д.д, 3H, $^3J_{\text{H},\text{P}1} = 15.8$ Гц, $^5J_{\text{HP}1} = 2.2$ Гц, CH_3), 4.15 (ABXY система, $^2J_{\text{H}_\text{aH}_\text{b}} = 15.9$ Гц, $^2J_{\text{H}_\text{aP}1} = 13.8$ Гц, $^2J_{\text{H}_\text{aP}2} = 7.6$ Гц, $^2J_{\text{H}_\text{bP}1} = 6.9$ Гц, $^2J_{\text{H}_\text{bP}2} = 10.6$ Гц, 2H, CH_2), 4.69 (д, 5H, $J_{\text{H},\text{P}} = 1.9$ Гц, Cr), 6.73–6.79 (м, 2H, PPh_2), 6.82 (уш.т, 4H, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.2$ Гц, $H_{\text{пара}} \text{VPh}_4$), 6.96 (т, 8H, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.4$ Гц, $H_{\text{мета}} \text{VPh}_4$), 7.27–7.33 (м, 8H, $H_{\text{орто}} \text{VPh}_4$), 7.49–7.79 (м, 18H, PPh_2). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C, δ , м.д.): 45.6 (д, $^2J_{\text{P},\text{P}} = 56.0$ Гц, $-\text{CH}_2^+\text{PPh}_2\text{C}(\text{Me})=\text{C}=\text{O}$), 90.6 (д, $^2J_{\text{P},\text{P}} = 56.0$ Гц, $\text{Mn}-\text{PPh}_2$). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CDCl_3 , 25°C, δ , м.д.): 17.9 (д.д, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 68.1$ Гц, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 15.6$ Гц, $\text{P}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$). 22.9 (д, $^2J_{\text{C},\text{P}} = 7.6$ Гц, CH_3), 40.8 (д.д, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 69.5$ Гц, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 24.3$ Гц, CH_2), 90.1 (с, Cr), 119.6 (д, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 84.2$ Гц, $C_{\text{unco}} \text{PPh}_2$), 121.8 (д.д, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 74.1$ Гц, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 4.6$ Гц, $C_{\text{unco}} \text{PPh}_2$), 122.3 (с, $H_{\text{пара}} \text{VPh}_4$), 126.1 (д, $J_{\text{B},\text{C}} = 3.2$ Гц, $H_{\text{орто}} \text{VPh}_4$), 130.4 (д, $J_{\text{C},\text{P}} = 9.8$ Гц, PPh_2), 130.6 (д, $J_{\text{C},\text{P}} = 8.5$ Гц, PPh_2), 130.7 (д, $J_{\text{C},\text{P}} = 9.7$ Гц, PPh_2), 130.8 (д, $J_{\text{PC}} = 9.0$ Гц, PPh_2), 131.7 (д, $J_{\text{C},\text{P}} = 9.8$ Гц, PPh_2), 132.4 (д, $J_{\text{C},\text{P}} = 9.7$ Гц, PPh_2), 132.8 (д, $J_{\text{C},\text{P}} = 2.1$ Гц, PPh_2), 133.5 (д, $J_{\text{C},\text{P}} = 10.5$ Гц, PPh_2), 133.5 (д.д, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 44.7$ Гц, $^3J_{\text{C},\text{P}} = 5.9$ Гц, $C_{\text{unco}} \text{PPh}_2$), 134.0 (д, $J_{\text{C},\text{P}} = 10.8$ Гц, PPh_2), 134.8 (д, $J_{\text{C},\text{P}} = 3.1$ Гц, PPh_2), 135.0 (д перекрывается с другим дублетом, $^1J_{\text{C},\text{P}} = 35.5$ Гц, $C_{\text{unco}} \text{PPh}_2$), 135.6 (д, $J_{\text{C},\text{P}} = 3.3$ Гц, PPh_2), 136.5 (с, $H_{\text{мета}} \text{VPh}_4$), 225.5 (уш.д, $^2J_{\text{C},\text{P}} = 31.5$

Гц, Mn–CO), 245.9 (д, $^2J_{C,P} = 7.3$ Гц, P–C=C=O), МСВР (ИЭС), m/z: вычислено для $C_{34}H_{30}MnO_2P_2$: 587.1102 (M^+); найдено: 587.1110.

Реакция $[Cr(CO)_2^+Mn\equiv C-CH_2Ph]BF_4^-$ (**Mn27-BF₄**) с *dppm*

К красному раствору 139 мг (0,5 ммоль) **Mn4** в 10 мл CH_2Cl_2 , охлажденному до $-80^\circ C$, прибавляли 102 мкл (120,4 мг, 0,74 ммоль) $HBF_4 \cdot OEt_2$ и перемешивали 15 мин. К полученному коричневому раствору карбинового комплекса **Mn27-BF₄** добавляли 192 мг (0,5 ммоль) *dppm* в твердом виде. При этом окраска реакционной смеси постепенно стала желтой, а в ИК-спектре раствора появились полосы фосфониокетенового комплекса $[Cr(CO)Mn(\eta^3-(P,C,C)-Ph_2PCH_2^+PPh_2C(Bn)=C=O)]BF_4$ (**Mn56г**) (ν_{CO} 1931 (с), $\nu_{C=C=O}$ 1770–1700 cm^{-1} (ср., уш.)). Реакционную смесь медленно отогревали до комнатной температуры, концентрировали до половины объема, фильтровали через слой целита и добавляли по каплям 25 мл эфира при интенсивном перемешивании, что приводило к кристаллизации продукта **Mn56г**. Надосадочную жидкость декантировали, а остаток промывали 10 мл эфира и высушивали в вакууме. Получено 322 мг (86%) фосфониокетенового комплекса **Mn56г** в виде желтых кристаллов. Монокристаллы, пригодные для РСА, были получены диффузией паров диэтилового эфира в раствор **Mn56г** в CH_2Cl_2 при комнатной температуре. ИК-спектр (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1931 (с., CO), 1770–1700 (ср., уш., C=C=O). Спектр ЯМР 1H (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$, δ , м.д.): 2.93 (ABX система, 2H, $^2J_{Ha,Hb} = 15.7$ Гц, $^3J_{Ha,P} = 6.3$ Гц, $^3J_{Hb,P} = 33.6$ Гц, CH_2Ph), 4.51 (ABXY система, 2H, $^2J_{Ha,Hb} = 16.0$ Гц, $^2J_{Ha,P1} = ^2J_{Ha,P2} = 8.4$ Гц, $^2J_{Hb,P1} = 10.9$ Гц, $^2J_{Hb,P2} = 4.9$ Гц, CH_2), 4.85 (д, $J_{H,P} = 1.9$ Гц, Cr), 6.16–6.24 (м, 2H, Ph), 6.77 (уш.д, 2H, $^3J_{H,H} = 7.1$ Гц, Ph), 6.96–7.08 (м, 5H, Ph), 7.40 (уш.т, 1H, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, Ph), 7.55–7.63 (м, 5H, Ph), 7.68–7.81 (м, 5H, Ph), 7.85–7.95 (м, 2H, Ph), 7.97–8.05 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (162.0 МГц, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$, δ , м.д.): 44.7 (д, $^2J_{P,P} = 52.5$ Гц, $-CH_2^+PPh_2C(Bn)=C=O$), 89.3 (д, $^2J_{P,P} = 52.5$ Гц, Mn– PPh_2). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (100.6 МГц, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$, δ , м.д.): 9.7 (д.д, $^1J_{C,P1} = 63.5$ Гц, $^3J_{C,P2} = 15.0$ Гц, P–C=C=O), 43.8 (д, $^2J_{C,P} = 7.7$ Гц, CH_2Ph), 44.3 (д.д перекрывается с другим дублетом, $^1J_{C,P1} = 69.1$ Гц, $^1J_{C,P1} = 25.9$ Гц, CH_2), 90.1 (с, Cr), 119.4 (д, $^1J_{C,P} = 83.9$ Гц, $C_{unco} PPh_2$), 122.4 (д.д, $^1J_{C,P1} = 72.9$ Гц, $^3J_{C,P2} = 4.5$

Гц, C_{unco} PPh₂), 127.2 (с, CH₂Ph), 128.8 (с, PPh₂-CH₂Ph), 130.1 (д, $J_{C,P}$ = 13.1 Гц, CH PPh₂), 130.2 (д, $J_{C,P}$ = 10.3 Hz, CH PPh₂), 130.5 (д, $J_{C,P}$ = 12.8 Гц, CH PPh₂), 130.8 (д, $J_{C,P}$ = 9.7 Гц, CH PPh₂), 139.9 (уш.с, C_{unco} CH₂Ph), 131.1 (д, $J_{C,P}$ = 9.7 Гц, CH PPh₂), 132.3 (д, $J_{C,P}$ = 2.0 Гц, CH PPh₂), 132.5 (д, $J_{C,P}$ = 10.7 Гц, CH PPh₂), 133.4 (д, $^1J_{C,P}$ = 36.3 Гц, C_{unco} PPh₂), 133.8 (д, $J_{C,P}$ = 1.8 Гц, CH PPh₂), 134.1 (д, $J_{C,P}$ = 3.2 Гц, CH PPh₂), 134.4 (д, JPC $\frac{1}{4}$ 10.7 Hz, CH PPh₂), 134.8 (д.д. перекрывается с другим дублетом, 1JPC $\frac{1}{4}$ 45.5 Hz, 3JPC $\frac{1}{4}$ 7.3 Hz, C_{unco} PPh₂), 135.2 (д, JPC $\frac{1}{4}$ 2.6 Hz, CH PPh₂), 135.4 (д, JPC $\frac{1}{4}$ 11.2 Hz, CH PPh₂), 225.4 (уш.д, $^2J_{C,P}$ = 32.3 Гц, Mn-CO), 246.6 (д, $^2J_{C,P}$ = 7.2 Гц, P-C=C=O). Вычислено для C₄₀H₃₄BF₄MnO₂P₂ (M = 750.4): C, 64.02; H, 4.57. Найдено, %: C, 63.85; H, 4.25.

Синтез тетрафторбората { η^1 -P-(η^2 -C,C-бензилкетенил)(дифенил)-фосфониометил(дифенил)фосфин}(дикарбонил)(η^5 -циклопентадиенил)рения [CpRe(CO)(η^1, η^2 -PPh₂CH₂⁺PPh₂C(CH₂Ph)=C=O)]BF₄⁻ (Re15г)

К охлажденному до -70 °С раствору 120 мг (0,293 ммоль) **Re3** в 2,5 мл CH₂Cl₂ прибавляли при перемешивании 3 капли (71 мг, 0,440 ммоль) HBF₄•OEt₂. Полученный раствор прибавляли к 10 мл охлажденного до -70 °С эфира. При помощи канюли с фильтром эфирный слой убирали и остаток карбинового комплекса **Re13-BF₄** растворяли в 2 мл CH₂Cl₂. К охлажденному до -70 °С раствору добавляли 112 мг (0,293 ммоль) *dprrt* и оставляли смесь отогреться до комнатной температуры. Данные ИК-спектра указывают на образование двух монокарбонильных комплексов с ν_{CO} 1974 и 1930 см⁻¹. К полученному раствору добавляли 10 мл диэтилового эфира, выпавший осадок промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме масляного насоса, при этом после осаждения в осадке согласно данным ИК и РСА основным продуктом оказывается фосфониокетеновый комплекс с ν_{CO} 1930 см⁻¹, существующий согласно ЯМР спектрам в виде смеси изомеров. Получено 163 мг (63%) комплекса **Re15г** в виде белого микрокристаллического порошка. ИК-спектр (CH₂Cl₂): 1930 (ос, CO), 1720 (ср, C=C=O). Изомер А. Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, 25 °С, δ , м.д.): 2.95 (д.д, $^2J_{H,H}$ = 15.9 Гц, $^2J_{H,P}$ = 14.9 Гц,), 3.48 (дд, $^2J_{H,H}$ = 15.9, $^2J_{H,P}$ = 7.0), 4.53 (с, 5 H, C₅H₅), 5.00м, 6.8-8.1 (м, Ph). Спектр ЯМР ³¹P {¹H} (CD₂Cl₂, 25 °С, δ , м.д.): 25.75 (д, $J_{P,P}$ = 50.4 Гц,

$^+PPh_2$), 48.50 (д, $J_{P,P} = 50.4$ Гц, PPh_2); Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , $25^\circ C$, δ , м.д.): 82.92 (с, Cp). Изомер **B**: 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , $25^\circ C$, δ , м.д.): 2.71м, 3.05 (дд, $^2J_{H-H} = 12.7$, $^2J_{H-P} = 3.5$), 3.92м, 4.01 (д.д, $^2J_{H,H} 12.7$, $^2J_{H-P} 4.0$), 5.30 (с, 5 H, C_5H_5), 6.8-8.1 (м, C_6H_5). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , $25^\circ C$, δ , м.д.): 26.28 (д, $J_{P,P} = 36.0$ Гц, $^+PPh_2$), 49.19 (д, $J_{P,P} = 37.0$ Гц, $MnPPh_2$). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , $25^\circ C$, δ , м.д.): 88.62 (с, Cp). Строение комплекса **Re15g** подтверждено методом РСА.

IV.4. Электрохимические эксперименты

Общие положения. Циклические вольтамперограммы комплексов марганца, рения и железа зарегистрированы на приборах “Autolab PGSTAT100” с программным обеспечением GPES 4.09 и “ПИ-50-1” (Гомель, Беларусь) в атмосфере аргона по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный электрод ($d = 1$ мм), в качестве противоиэлектрода использовали платиновую пластину ($S = 1$ см²). Значения потенциалов измеряли относительно насыщенного каломельного электрода. Все потенциалы указаны относительно пары ферроцен/ферроцений ($E = +0.46$ В (CH_2Cl_2) относительно НКЭ). Измерения проводили в среде абсолютного CH_2Cl_2 или CH_3CN при скорости развертки потенциала 200 мВ/с и концентрации исследуемого вещества 1×10^{-3} или 2×10^{-3} М. Фоновым электролитом служил 0.1 М Bu_4NPF_6 . Для экспериментов по восстановлению протона использовали разбавленный раствор $NBF_4 \cdot OEt_2$, который готовили разбавлением 70 мкл (82,6 мг, 0,51 ммоль) указанной кислоты на 1 мл CH_2Cl_2 . Число электронов, участвующих в редокс процессах $n(e)$, определяли путем сравнения высот пиков с заведомым стандартом обратимого одноэлектронного окисления – парой декаметилферроцен/декаметилферроцений или ферроцен/ферроцений.

Методом ЦВА было изучено электрохимическое поведение комплексов $Cp(CO)_2Mn=C=C=CPh_2$ (**Mn1**), $Cp^*(CO)_2Re=C=C(H)Ph$ (**Re4**), $Cp(CO)_2Mn=C=NMe$ (**Mn60**), $Cp(CO)_2Mn=C=NBu'$ (**Mn61**), $Cp(CO)_2Fe-C \equiv CPh$ (**Fe1**) и $Cp(CO)(PPh_3)Fe-C \equiv CPh$ (**Fe2**). Полученные ЦВА-граммы представлены в разделе III.5.

V. ВЫВОДЫ

1) Найдены новые реакции винилиденовых комплексов марганца и рения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$) с гидрофосфорильными соединениями $\text{HP}(\text{E})\text{R}_2$ (R = арил, алкоксил; $\text{E} = \text{O}, \text{S}$), приводящие к стереоселективному образованию η^2 -(*E*)-фосфорилалкеновых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2$ -(*E*)- $\text{H}[\text{R}_2(\text{E})\text{P}]\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$.

2) Показано, что продукты реакций винилиденовых комплексов марганца и рения с $\text{P}(\text{OR})$ -нуклеофилами – фосфорилалкеновые комплексы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2$ -(*E*)- $\text{HC}(\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{R}^2)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$ – являются результатом спонтанного гидролиза промежуточных аддуктов $(Z)\text{-Cr}(\text{CO})_2\text{M}-\text{C}\{\text{P}^+(\text{OR})\text{R}^1\text{R}^2\}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ под действием следов воды.

3) Найдено, что бензил- $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) и винил(фосфонио)карбеновые $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)-\text{CH}=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ комплексы в слабоосновных растворителях превращаются в соответствующие фосфониолефиновые $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2$ -(*E*)- $\text{HC}(\text{R}_3\text{P}^+)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}\text{BF}_4^-$ и фосфониоалленовые $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2$ -1,2- $\text{HC}(\text{R}_3\text{P}^+)=\text{C}=\text{CPh}_2\}]\text{BF}_4^-$ комплексы.

4) Предложен новый подход к синтезу дифосфинов $dppm$ -ряда $\text{R}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{PR}'_2$, основанный на реакции карбинового комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{Me}]\text{BCl}_4$ с двумя молекулами вторичного фосфина и последующем деметаллировании образующихся κ^1 -дифосфиновых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPR}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PR}'_2$.

5) На примере алленилиденового $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$, винилиденового $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ и σ -алкинильного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ показана возможность лиганд-центрированного катализа электрохимического восстановления протона до молекулярного водорода.

Перспективы дальнейшего развития темы

Найденную реакцию гидрофосфорилирования винилиденовых комплексов марганца и рения целесообразно распространить на алленилиденовые, карбеновые и карбиновые комплексы, поскольку это даст удобные подходы к замещенным алленам, окисям фосфинов и фосфорилкарбеновым комплексам. Также перспективны каталитические реакции гидрофосфорилирования как самого

ацетилен (подход к винилфосфонату, перспективному мономеру и нужному для производства негорючих материалов) и тех терминальных алкинов, для которых интересны именно анти-Марковниковские винилфосфонаты. На основе κ^1 -дифосфиновых комплексов марганца могут быть получены биядерные комплексы $[M1] \leftarrow PR_2CH(Me)PR'_2 \rightarrow [M2]$, способные проявлять интересные каталитические свойства.

VI. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АВП – ацетилен-винилиденовая перегруппировка
- ГФС – гидрофосфорильные соединения
- ГМТА – гексаметилентетрамин или уротропин
- ИК – инфракрасный
- КОП – карбен-олефиновая перегруппировка
- КССВ – константа спин-спинового взаимодействия
- МСВР – масс-спектр высокого разрешения
- ПМ – переходный металл
- ПС или TS – переходное состояние (transition state)
- ППЭ – поверхность потенциальной энергии
- ПФК – протонированная форма катализатора
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- УФ – ультрафиолетовый
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия
- ЦГ – циклогексан
- ЦТМ – η^5 -циклопентадиенил(трикарбонил)марганец
- ЦТМ – η^5 -циклопентадиенил(трикарбонил)рений
- ЭВП – электрохимическое восстановление протона
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- В: – основание
- ВН^+ – протонированная форма основания
- Ас – ацетил
- АсСl – хлористый ацетил
- $\text{ВН}_3 \cdot \text{SMe}_2$ – комплекс борана с диметилсульфидом
- BCl_3 – трихлорид бора
- $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ – эфират трехфтористого бора
- Вп – бензил
- В_ц, В_uⁿ – *n*-бутил
- n*-BuLi – *n*-бутиллитий

t -Bu, t Bu или Bu t – *трет*-бутил

C₆D₆ – d₆-дейтеробензол

C₆H₆ – бензол

CH₃COO⁻ или OAc⁻ – ацетат-анион

CH₃COOH или AcOH – уксусная кислота

CF₃COOH – трифторуксусная кислота

CF₃SO₃⁻ или OTf⁻ – трифлат-анион

CF₃SO₃H или TfOH – трифторметансульфоновая кислота

CF₃SO₃Me или MeOTf – метилтрифлат

CH₂Cl₂ – дихлорметан

CHCl₃ – хлороформ

COD (ЦОД) – циклооктадиен

Cp – циклопентадиенил

Cp' -метициклопентадиенил

Cp* – пентаметилциклопентадиенил

Cy – циклогексил

DABCO – 1,4-диазабисциклооктан

DBU – 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен

DFT – теория функционала электронной плотности (density functional theory)

DMAD – диметилацетилендикарбоксилат

dmpc – бис(диметилфосфино)этан

dmpm – бис(диметилфосфино)метан

DNP – 2,4-динитрофенил

dppc – бис(дифенилфосфино)этан

dppm – бис(дифенилфосфино)метан

Et – этил

Et₃N – триэтиламин

Et₂O, OEt₂ – диэтиловый эфир

(Et₃O)⁺BF₄⁻ – тетрафторборат триэтилоксония

Fc – ферроценил

Me – метил
 MeI – метилйодид
 Mes – мезитил
 HBF_4 – тетрафторборная кислота
 HPRMe_2 – диметилфосфин
 HPRPh_2 – дифенилфосфин
 HPCy_2 – дициклогексилфосфин
 $\text{PR(O)(C}_6\text{F}_5)_2$ – ди(пентафторфенил)фосфиноксид
 PR(O)(OEt)_2 – диэтилфосфит
 PR(O)(OMe)_2 – диметилфосфит
 PR(O)Ph_2 – дифенилфосфиноксид
 PR(S)Ph_2 – дифенилфосфинсульфид
 PA – P(III) форма HO–PR₂ гидрофосфорильного соединения
 PO – P(V) форма PR(O)R₂ гидрофосфорильного соединения
 Ph – фенил
 PhLi – фениллитий
 PhCH₂Li или VnLi – бензиллитий
 PCl_3 – хлорид фосфора(III)
 PBr_3 – йодид фосфора(III)
 PI_3 – йодид фосфора(III)
 PBu_3 или PBu^n_3 – три(*n*-бутил)фосфин
 PEt_3 – триэтилфосфин
 PMe_3 – триметилфосфин
 PMe_2Ph – диметилфенилфосфин
 PMePh_2 – метилдифенилфосфин
 PMe(Ph)Cl – метилфенилхлорфосфин
 $\text{P(OEt)}_2\text{Ph}$ – диэтил фенилфосфонат
 P(OEt)Ph_2 – этил дифенилфосфонит
 P(OEt)_3 – триэтилфосфит
 P(OMe)_3 – триметилфосфит

$P(\text{OPr}^i)_3$ – триизопропилфосфит

$P(\text{OPh})_3$ – трифенилфосфит

$P\text{Ph}_3$ – трифенилфосфин

$P\text{Ph}_2\text{Cl}$ – дифенилхлорфосфин

$P\text{PhCl}_2$ – фенилдихлорфосфин

Pr – пропил

$i\text{-Pr}$ или Pr^i – изо-пропил

PTA – 1,3,5-триаза-7-фосфаадамтан

Py – пиридил

pz – пиразолил

THF или ТГФ – тетрагидрофуран

TMEDA (ТМЭДА) – тетраметилэтилендиамин

TMS , Me_3Si – триметилсилил

TMSCl , Me_3SiCl – триметилсилилхлорид

Tol , $p\text{-Tol}$ или Tol^p – *para*-толил

Tr – трис(пиразолил)борат

VII. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fischer, E. O. On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex / E. O. Fischer, A. Maasböl // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1964. – Vol. 3. – P. 580-581.
2. Fischer, E. O. *trans*-Halogeno[alkyl(arylcarbyne)]tetracarbonyl complexes of chromium, molybdenum, and tungsten – a new class of compounds having a transition metal-carbon triple bond / E. O. Fischer, G. Kreis G., C. G. Kreiter [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1973. – Vol. 12. – P. 564-565.
3. Schrock, R. R. First isolable transition metal methylene complex and analogs. Characterization, mode of decomposition, and some simple reactions / R. R. Schrock // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97. – P. 6577-6578.
4. Schrock, R. R., An “alkylcarbene” complex of tantalum by intramolecular α -hydrogen abstraction / R. R. Schrock // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – Vol. 96. – P. 6796-6797.
5. Schrock, R. R. Multiple metal-carbon bonds. 9. Preparation and characterization of several alkylidene complexes, $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{alkylidene})\text{X}$ ($M = \text{tantalum or niobium}$), and the X-ray structure of $\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CHC}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$. An investigation of alkylidene ligand rotation / R. R. Schrock, L. W. Messerle, C. D. Wood, L. J. Guggenberger // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – Vol. 100. – P. 3793-3800.
6. Schrock, R. R. Alkylidene complexes of niobium and tantalum / R. R. Schrock // *Acc. Chem. Res.* – 1979. – Vol. 12. – P. 98-104.
7. Guggenberger, L. J. Tantalum carbyne complex / L. J. Guggenberger, R. R. Schrock // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97. – P. 2935.
8. McLain, S. J. Multiple metal-carbon bonds. 10. Thermally stable tantalum alkylidyne complexes and the crystal structure of $\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CPh})(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$ / S. J. McLain, C. D. Wood, L. W. Messerle [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – Vol. 100. – P. 5962-5964.
9. Cardin, D. J. The chemistry of transition-metal carbene complexes and their role as reaction intermediates / D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. J. Doyle, M. F. Lappert // *Chem. Soc. Rev.* – 1973. – Vol. 2. – P. 99-144.
10. Fischer, E. O. Carbene and carbyne-metal complexes: nobel lecture / E. O. Fischer

// *Angew. Chem.* – 1974. – Vol. 86. – P. 651-663.

11. *Carbene Chemistry: From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents* / Ed. by G. Bertrand – Basel : Marcel Dekker, 2002. – 320 pp.

12. Frenking, G. Chemical bonding in transition metal carbene complexes / G. Frenking, M. Sola, S. F. Vyboishchikov // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – Vol. 690. – P. 6178-6204.

13. Моисеев, И. И. Карбеновые комплексы в катализе / И. И. Моисеев // *Успехи химии.* – 1989. – Т. 58. – № 7. – С. 1175-1196.

14. Doyle, M. P. Recent advances in asymmetric catalytic metal carbene transformations / M. P. Doyle, D. C. Forbes // *Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 98. – P. 911-935.

15. Dötz, K. H. Carbene complexes in organic synthesis / K. H. Dötz // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1984. – Vol. 23. – P. 587-608.

16. Herndon, J. W. Applications of carbene complexes toward organic synthesis / J. W. Herndon // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – P. 237-262.

17. Casey, C. P. Amphiphilic carbene complexes: both electrophiles and nucleophiles attack the carbene carbon of $C_5H_5(CO)_2Re=CHR$ / C. P. Casey, P. C. Vosejпка, F. R. Askham // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112. – P. 3713-3715.

18. Casey, C. P. *cis*-Addition of hydrogen chloride to an amphiphilic carbene complex / C. P. Casey, C. J. Czerwinski, D. R. Powell, R. K. Hayashi // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – P. 5750-5751.

19. Fischer, E. O. On the way to carbene and carbyne complexes / E. O. Fischer // *Adv. Organomet. Chem.* – 1976. – Vol. 14. – P. 1-29.

20. Casey, C. P. Metal-carbene complexes in organic synthesis / C. P. Casey // *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis: Organic Chemistry (a series of monographs).* – 1976. – Vol. 33-I. – P. 190-234.

21. Fischer, E. O. Selectivity and specificity in chemical reactions of carbene and carbyne metal complexes / E. O. Fischer, U. Schubert, H. Fischer // *Pure Appl. Chem.* – 1978. – Vol. 50. – No. 9-10. – P. 857-870.

22. Werner, H. Kinetik und mechanismus der aminolyse von

(methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom(0) - Eine reaktionen 4. ordnung mit negativer Arrhenius-aktivierungsenergie / H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl, C. G. Kreiter // J. Organomet. Chem. – 1971. – Vol. 28. – P. 367-389.

23. Fischer, H. Über die abreaktion von pentacarbonylphosphin(methoxymethylmetylen)-metall-komplexen / H. Fischer, E. O. Fischer, F. R. Kreissl // J. Organomet. Chem. – 1974. – Vol. 64. – P. C41.

24. Werner, H. Kinetik und Mechanismus der Reaktion von Methoxyorganylcarbenpentacarbonyl-chrom-Verbindungen mit tertiären Phosphinen / H. Werner, H. Rascher // Helv. Chim. Acta. – 1968. – Vol. 51. – P. 1765-1775.

25. Fischer, E. O. Demonstration of isomers and intramolecular isomerization of carbene complexes of chromium / E. O. Fischer, H. Fischer, H. Werner // Angew. Chem. Int. Ed. – 1972. – Vol. 11. – P. 644-645.

26. Kreißl, F. R. Dimethylphosphane(phenylmethoxy)-methylenepentacarbonylchromium(0) – A route from carbene- to ylide complexes / F. R. Kreißl, C. G. Kreiter, E. O. Fischer // Angew. Chem. Int. Ed. – 1972. – Vol. 11. – P. 643-644.

27. Kreißl, F. R. Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LIV. Synthese von übergangsmetall-carbonyl-ylid-Komplexen aus übergangsmetall-carbonyl-carben-Komplexen / F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. Fischer // Chem. Ber. – 1973. – Jahrg. 106. – S. 1262-1270.

28. Fischer, H. Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXXIV. Reversible addition von tertiären Phosphinen an Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)metall-Komplexe / H. Fischer, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. Werner // Chem. Ber. – 1974. – Jahrg. 107. – S. 2459-2467.

29. Fischer, H. Kinetische und mechanistische untersuchungen von Übergangsmetall-komplex-reaktionen: III. Abhängigkei des gleichewichts der addition von tributylphosphan an pentacarbonyl(arylmethoxycarben)wolfram vom substituenten am ring / H. Fischer // J. Organomet. Chem. – 1979. – Vol. 170. – P. 309-317.

30. Casey, C. P. Reactions of $(\text{CO})_5\text{WCHC}_6\text{H}_5$ with alkenes / C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – Vol. 101. –

P. 7282-7292.

31. Fischer, H. Schwefelylid-Komplexe durch Addition von Thioethern an benzyldenpentacarbonylwolfram / H. Fischer, J. Schmid, S. Zeuner // Chem. Ber. – 1987. – Jahrg. 120. – S. 583-587.

32. Fischer, H. Phosphor-, arsen-, und antimonylid-komplexe des wolframs / H. Fischer, J. Schmid // J. Organomet. Chem. – 1986. – Vol. 306. – P. 203-207.

33. Fischer, H. Synthesis and reactions of arylmolybdenum complexes $(OC)_5Mo[C(Aryl)H]$ / H. Fischer, D. Reindl // J. Organomet. Chem. – 1990. – Vol. 385. – No. 3. – P. 351-361.

34. Reetz, M. T. Dyotropic Rearrangements and Related σ - σ Exchange Processes / M. T. Reetz // Adv. Organomet. Chem. – 1977. – Vol. 16. – P. 33-65.

35. Fischer, H. Stereospezifische Umlagerung von P-halogensubstituierten Phosphorylid-Komplexen in Phosphan-Komplexe / H. Fischer, J. Schmid, J. Riede // J. Organomet. Chem. – 1995. – Vol. 491. – P. 71-81.

36. Fischer, E. O. Phosphotribromid- und Phosphotrijodid-pentacarbonyl-Komplexe des Chroms(0), Molybdäns(0) und Wolframs / E. O. Fischer, L. Knauß // Chem. Ber. – 1969. – Jahrg. 102. – S. 223-229.

37. Casey, C. P. Generation and Spectroscopic Observation of a Tungsten-Carbene-Alkene Intermediate in Cyclopropane Formation / C. P. Casey, A. J. Shusterman // Organometallics. – 1985. – Vol. 4. – P. 736-744.

38. Tran Huy, N. H. Addition von phosphanen an chelat-biscarben-liganden-ein weg zu carben-ylid komplexen / N. H. Tran Huy, E. O. Fischer, H. G. Alt, K. H. Dötz // J. Organomet. Chem. – 1985. – Vol. 284. – P. C9-C11.

39. Kim, H. P. Reactions of the thiocarbyne $[HB(pz)_3](CO)_2W(\equiv CSMe)$ and thiocarbene $[HB(pz)_3](CO)_2W[\eta^2-CH(SMe)]^+$ complexes with phosphines / H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobson, R. J. Angelici // Organometallics. – 1986. – Vol. 5. – P. 2481.

40. Pickering, R. A. Reactions of the dithiocarbene complex $W(CO)_5[C(SCH_3)_2]$ with phosphines. Crystal structure of a phosphorane product $W(CO)_5[(CH_3S)_2C=PPh_2(CH_3)]$ / R. A. Pickering, R. A. Jacobson, R. J. Angelici // J. Am. Chem. Soc. – 1981. – Vol. 103. – P. 817-821.

41. Pickering, R. A. Kinetic studies of the reactions of the carbene complex $W(CO)_5[C(SCH_3)_2]$ with phosphines to form phosphorane complexes $W(CO)_5[(CH_3S)_2=PR_3]$ and the synthesis of some cyclic phosphorane complexes / R. A. Pickering, R. J. Angelici // *J. Organomet. Chem.* – 1982. – Vol. 225. – P. 253-263.
42. Fehlhammer, W. P. Reactions of coordinated trichloromethyl isocyanide. II. Cyclic dithio- and diaminocarbenes / W. P. Fehlhammer, G. Beck // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – Vol. 369. – P. 105-116.
43. Doyle, R. A. Synthesis and reactions of the 2-dithiocarbene $[HB(pz)_3](CO)_2W[\eta^2-C(SMe)SMe]^+$ / R. A. Doyle, R. J. Angelici // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – Vol. 375. – P. 73-84.
44. Doyle, R. A. Synthesis and reactions of the cationic thiocarbyne $[HC(pz)_3](CO)_2W\equiv C-SMe^+$. Reactions of the thiocarbene $[HC(pz)_3](CO)_2W[\eta^2-CHSM_e]^2+$ with nucleophiles / R. A. Doyle, R. J. Angelici // *Organometallics*. 1989. – Vol. 8. – P. 2207-2214.
45. Schütt, W. Darstellung und Reaktionen von Trimethylphosphin-substituierten η^5 -Thiocarbenkomplexen des Wolframs / W. Schütt, N. Ullrich, F. R. Kreißl // *J. Organomet. Chem.* – 1991. – Vol. 408. – P. C5-C8.
46. Schütt, W. Darstellung und Röntgenstrukturuntersuchung von [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3-dimethyl-1-trimethylphosphoranyliden-1-wolframa-2-thiacyclopropan] tetrafluoroborate / W. Schütt, E. Herdtweck, F. Hahn, F. R. Kreißl // *J. Organomet. Chem.* – 1993. – Vol. 443. – P. C33-C36.
47. Kreißl, F. R. Stepwise addition of MeS^+ to metal-carbon triple bond – a new type of reaction in the chemistry of carbyne complexes / F. R. Kreißl, H. Keller // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1986. – Vol. 25. – P. 904.
48. Ullrich, N. Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von 1-Dicarbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,4-dimethyl-3-phenyl-1-wolframa-2,4-dithibicyclo[1.1.0]butan-tetrafluoroborate / N. Ullrich, E. Herdtweck, F. R. Kreißl // *J. Organomet. Chem.* – 1990. – Vol. 397. – P. C9-C12.
49. Ullrich, N. Baseninduzierte CC-Kupplungsreaktionen an η^2 -Thiocarbenliganden – Synthese von η^3 -Thioketencomplexen des Wolframs / N. Ullrich, H. Keller, C.

- Stegmair, F. R. Kreissl // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – Vol. 378. – P. C19-C22.
50. Kreißl, F. R. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)[η^2 -(methylthio)-phenylcarben]molybdän-tetrafluoroborat – ein amphiphiler Carbenkomplex / F. R. Kreißl, C. M. Stegmair // *Chem. Ber.* – 1991. – Jahrg. 124. – S. 2747-2748.
51. Stegmair, C. M. Zur Addition von Diphenylchlorphosphin an die Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung in Cyclopentadienyl(dicarbonyl)- η^2 -(methylthio)phenylcarben]molybdän-tetrafluoroborat / C. M. Stegmair, F. R. Kreissl // *J. Organomet. Chem.* – 1990. – Vol. 397. – P. C6-C8.
52. Yu, Y. S. Reactions of the thiocarbene complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{CH}(\text{SMe})]^+$ with nucleophiles / Y. S. Yu, R. J. Angelici // *Organometallics.* – 1983. – Vol. 2. – P. 1018-1026.
53. Guerchais, V. Synclinal and anticlinal isomers of the iron methoxycarbene complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(=\text{CHOMe})]^+$; access to functional compounds / V. Guerchais, C. Lapinte // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1986. – No. 12. – P. 894-896.
54. Guerchais, V. Secondary methoxycarbene complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{CHOMe})]^+$ (M = iron, ruthenium): dynamic NMR studies and electrophilic properties / V. Guerchais, C. Lapinte, J. Y. Thepot, L. Toupet // *Organometallics.* – 1988. – Vol. 7. – P. 604-612.
55. Guerchais, V. New entry to pentamethylcyclopentadienyl iron chemistry and the methylene complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{L})(\text{CH}_2)]^+$ (L = CO or PPh_3) / V. Guerchais, D. Astruc // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1985. – No. 12. – P. 835-837.
56. Casey, C. P. Synthesis, characterization, and reactions of $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$ and $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$ / C. P. Casey, W. H. Miles, H. Tukada // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – Vol. 107. – P. 2924-2931.
57. Winter, M. J. Synthesis of molybdenum and tungsten nonheteroatom stabilised carbene complexes $\text{M}(\text{SnPh}_3)(\text{CO})_2(=\text{CPhR})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ (M = Mo, W; R = H, Me) and an example of triphenyltin to nonheteroatom stabilised carbene migration / M. J. Winter, S. Woodward // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1989. – P. 457-458.
58. Powell, J. Synthesis and reactivity of “MoPt” bimetallic systems containing the ligand 2-oxacyclopentylidene / J. Powell, E. Fuchs, J. F. Sawyer // *Organometallics.* –

1990. – Vol. 9. – P. 1722-1729.

59. Tam, W. Synthesis and electrophile-induced disproportionation of the neutral formyl (η -C₅H₅)Re(NO)(PPh₃)(CHO) / W. Tam, G.-Y. Lin, W.-K. Wong [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – Vol. 104. – P. 141-152.

60. Crocco, G. L. Reaction of the ylide complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ar}_3)]\text{PF}_6^-$ with *n*-butyl-lithium–tetramethylethylenediamine and stereospecific alkylation of a transition metal-substituted Wittig reagent / G. L. Crocco, J. A. Gladysz // J. Chem. Soc. Chem. Comm. – 1986. – No. 15. – P. 1154-1156.

61. McCormick, F. B. Synthesis and structural characterization of a cationic rhenium selenoformaldehyde complex / F. B. McCormick // Organometallics. – 1984. – Vol. 3. – P. 1924-1927.

62. Fryzuk, M. D. Photoinduced α -hydrogen elimination of an iridium(III) dialkyl: formation of an isolable iridium methyldiene / M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Vol. 107. – P. 6708-6710.

63. Fryzuk, M. D. Synthesis and reactivity of the coordinatively unsaturated methylene complex Ir=CH₂[N(SiMe₂CH₂PPh₂)₂] / M. D. Fryzuk, X. Gao, K. Joshi [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – P. 10581-10590.

64. Clark, G. R. A terminal methylene complex of iridium(I), Ir(=CH₂)I(CO)(PPh₃)₂, and rearrangement to an ortho-metallated phosphorus ylide complex, $\overline{\text{Ir}(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{HI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)}$ / G. R. Clark, W. R. Roper, A. H. Wright // J. Organomet. Chem. – 1984. – Vol. 273. – P. C17-C19.

65. Churchill, M. R. Crystal and molecular structure of [W(CH₂PMe₃)(CO)₂Cl(PMe₃)₃][CF₃SO₃], a seven-coordinate tungsten(II) complex produced by transfer of a PMe₃ ligand to the W=CH₂ system / M. R. Churchill, H. J. Wasserman // Inorg. Chem. – 1982. – Vol. 21. – P. 3913-3916.

66. Holmes, S. J. A tungsten T-shaped methylene complex and related methyldiynes hydride complexes / S. J. Holmes, R. R. Schrock // J. Am. Chem. Soc. – 1981. – Vol. 103. – P. 4599-4600.

67. Burrell, A. K. Synthesis and reactions of Ru(=CH₂)Cl(NO)(PPh₃)₂, a stable terminal methylene complex and the crystal structure of Ru(CH₂PPh₃)(η^2 -

- $C_2F_4)Cl(NO)(PPh_3)$ / A. K. Burrell, G. R. Clark, C. E. F. Rickard [et al.] // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1991. – P. 609-614.
68. Hill, A. F. A mononuclear, low-valent, electron-rich osmium methylene complex / A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – Vol. 105. – P. 5939-5940.
69. Huang, D. Facile and reversible cleavage of C–F bonds. Contrasting thermodynamic selectivity for Ru–CF₂H vs. F–Os=CFH / D. Huang, P. R. Koren, K. Folting [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122. – P. 8916-8931.
70. Bohle, D. S. Stable terminal methylene complex of osmium(II) and ruthenium(II). The unexpected preferential migration of a σ -aryl ligand to carbon monoxide rather than to methylene / D. S. Bohle, G. R. Clark, C. E. F. Rickard [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 1988. – Vol. 358. – P. 411-447.
71. Watanabe, T. A tantalum(V) carbene complex: formation of a carbene-bis(phenoxide) ligand by sequential proton and hydride abstraction / T. Watanabe, T. Matsuo, H. Kawaguchi // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45. – P. 6580-6582.
72. Kreissl, F. R. Synthese eines η^2 -phosphinocarbenkomplexes durch decarbonylierung von [1-carbonyl-1-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-3-methyl-1-trimethylphosphin-1-wolframa-2-phosphabicyclo[1.1.0]butan-4-on]-hexafluorophosphat / F. R. Kreissl, M. Wolfgruber, W. J. Sieber // *J. Organomet. Chem.* – 1984. – Vol. 270. – P. C4-C6.
73. Kreißl, F. R. Darstellung kationischer η^2 -Phosphinocarbenkomplexe durch Decarbonylierung von Wolframa-phospha-bicyclo[1.1.0]butanon-hexafluorophosphaten / F. R. Kreißl, M. Wolfgruber // *Z. Naturforsch.* – 1988. – Vol. 43b. – P. 1307-1310.
74. Ostermeier, J. Zur Addition des Thiomethyl-Kations an die Wolfram-Kohlenstoff-Doppelbindung in $[Cp(CO)(PMe_3)W=(Tol)PR_2][PF_6]$ / J. Ostermeier, W. Schütt, F. R. Kreißl // *J. Organomet. Chem.* – 1992. – Vol. 436. – P. C17-C20.
75. Ostermeier, J. Amphiphilie kationischer η^2 -phosphinocarbenkomplexe des wolframs / J. Ostermeier, W. Hiller, F. R. Kreißl // *J. Organomet. Chem.* – 1995. – Vol. 491. – P. 283-289.
76. Lehotkay, T. Polarity reversal in η^2 -phosphinocarbene and η^2 -arsinocarbene

complexes of tungsten / T. Lehotkay, P. Jaitner, K. Wurst, F. R. Kreißl // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – Vol. 583. – P. 120-125.

77. Fischer, H. Coupling of alkynes with carbene ligands to tungsten-coordinated cyclopropenes and their stereoselective isomerization to vinylcarbene complexes / H. Fischer, J. Hofmann, E. Mauz // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1991. – Vol. 30. – P. 998-999.

78. Aumann, R. Novel phosphonium allenide and 2-phosphanylethenyl carbene chromium and tungsten complexes / R. Aumann, B. Jasper, M. Läge, B. Krebs // *Chem. Ber.* – 1994. – Jahrg. 127. – S. 2475-2482.

79. Casey, C. P. Reaction of rhenium alkynyl carbene complexes with tertiary phosphines produces dihydrophospholium rhenium complexes by a formal CH insertion process / C. P. Casey, S. Kraft, D. R. Powell, M. Kavana // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – Vol. 617-618. – P. 723-736.

80. Ortin, Y. Subtle reactivity patterns of non-heteroatom-substituted manganese alkynyl carbene complexes in the presence of phosphorus probes / Y. Ortin, N. Lugan, R. Mathieu // *Dalton Trans.* – 2005. – P. 1620-1636.

81. Sentets, S. Directed formation of allene complexes upon reaction of non-heteroatom substituted manganese alkynyl carbene complexes with nucleophiles / S. Sentets, R. Serres, Y. Ortin [et al.] // *Organometallics.* – 2008. – Vol. 27. – P. 2078-2091.

82. Plantevin, V. Chemistry of Fischer-type rhenacyclobutadiene complexes. I. Deprotonation, addition/substitution of nucleophilic reagents at α -carbon, and insertion of heteroatoms into rhenium-carbon bonds / V. Plantevin, A. Wojcicki // *J. Organomet. Chem.* – 2004. – Vol. 689. – P. 2000-2012.

83. Padolik, L. L. Fischer-type rhenacyclobutadiene complexes: synthesis, structure, and nucleophilic addition/substitution and oxidation reactions / L. L. Padolik, J. C. Gallucci, A. Wojcicki // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115. – P. 9986-9996.

84. Garrett, K. E. Transient generation of the reactive carbene complex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{CH}(\text{Tol})]^+$ and its reactions with alkynes to form vinylcarbene, allyl, naphthol, diene, and metallafuran complexes / K. E. Garrett, J. B. Sheridan, D. B.

Pourreau [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – Vol. 111. – P. 8383-8391.

85. Zhang, H. Nucleophilic aromatic addition reactions of the metallabenzenes and metallapyridinium: attacking aromatic metallacycles with bis(diphenylphosphino)methane to form metallacyclohexadienes and cyclic η^2 -allene-coordinated complexes / H. Zhang, R. Lin, G. Hong [et al.] // Chem. Eur. J. – 2010. – Vol. 16. – P. 6999-7007.

86. King, R. B. Metal complexes with terminal dicyanomethylenecarbene ligands formed by chlorine migration reactions / R. B. King, M. S. Saran // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1972. – P. 1053-1054.

87. King, R. B. Polycyanovinyl, dicyanomethylenecarbene, and dicyanomethylene derivatives of metal carbonyls / R. B. King, M. S. Saran // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 94. – P. 1784-1785.

88. Chisholm, M. H. Cationic acetylenic platinum(II) compounds and their derivatives. III. Reactions of platinum (II) stabilized carbonium ions / M. H. Chisholm, H. C. Clark // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 94. – P. 1532-1539.

89. Nesmeyanov, A. N. Novel complexes of manganese with phenylvinylidene as a ligand / A. N. Nesmeyanov, G. G. Aleksandrov, A. B. Antonova [et al.] // J. Organomet. Chem. – 1976. – Vol. 110. – P. C36-C38.

90. Antonova, A. B. Vinylidene complexes of transition metals: II. A new method of synthesis of vinylidene complexes. Cymantrene derivatives containing phenylvinylidene ligands / A. B. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky [et al.] // J. Organomet. Chem. – 1977. – Vol. 137. – P. 55-67.

91. del Rió, I. Ring-Opening metathesis polymerization of norbornene catalyzed by a Ru(II)-vinylidene complex / I. del Rió, G. van Koten // Tetr. Lett. – 1999. – Vol. 40. – P. 1401-1404.

92. Dragutan, V. Ruthenium vinylidene complexes. Syntheses and applications in metathesis catalysis / V. Dragutan, I. Dragutan // Platinum Metals Rev. – 2004. – Vol. 48. – P. 148-153.

93. Suzuki, T. Ruthenium complex-catalyzed *anti*-Markovnikov hydration of terminal alkynes / T. Suzuki, M. Tokunaga, Y. Wakatsuki // Org. Lett. – 2001. – Vol. 3. – P.

735-737.

94. Bianchini, C. The mechanism of the Ru-assisted C–C bond cleavage of terminal alkynes by water / C. Bianchini, J. A. Casares, M. Peruzzini [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118. – P. 4584-4594.

95. Jérôme, F. Ruthenium catalyzed regioselective hydrophosphination of propargyl alcohols / F. Jérôme, F. Monnier, H. Lawicka [et al.] // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 696-697.

96. Bruneau, C. Metal vinylidenes in catalysis / C. Bruneau, P. H. Dixneuf // *Acc. Chem. Res.* – 1999. – Vol. 32. – P. 311-323.

97. Bruneau, C. Metal vinylidenes and allenylidenes in catalysis: applications in anti-Markovnikov additions to terminal alkynes and alkene metathesis / C. Bruneau, P. H. Dixneuf // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 2176-2203.

98. Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis. From Reactivity to Applications in Synthesis / Ed. by C. Bruneau and P. Dixneuf – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. – 356 pp.

99. Bruce, M. I. Organometallic chemistry of vinylidene and related unsaturated carbenes / M. I. Bruce // *Chem. Rev.* – 1991. – Vol. 91. – P. 197-257.

100. Kolobova, N.Ye. Synthesis of cationic iron complexes with the cyclobutenylidene ligand. The crystalline structure of 1-triphenylphosphonium-2-phenylvinyl- η^5 -cyclopentadienyldicarbonyliron tetrafluoroborate / N. Ye. Kolobova, V. V. Skripkin, G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov // *J. Organomet. Chem.* – 1979. – Vol. 169. – P. 293-300.

101. Jolly, P. W. 1-(π -Cyclopentadienyliron dicarbonyl)propyne / P. W. Jolly, R. Petit // *J. Organomet. Chem.* – 1968. – Vol. 12. – P. 491-495.

102. Boland-Lussier, B. E. Synthesis and characterization of cationic iron vinylidene compounds: formation of carbon-hydrogen, carbon-nitrogen and carbon-phosphorus bonds and the x-ray crystal structure of $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\{\text{C}(\text{PPh}_3)=\text{CH}_2\}]\text{BF}_4$ / B. E. Boland-Lussier, M. R. Churchill, R. P. Hughes, A. L. Rheingold // *Organometallics.* – 1982. – Vol. 1. – P. 628-634.

103. Davison, A. Stable dimethyl, methyl, and unsubstituted vinylidene complexes / A.

- Davison, J. P. Selegue // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – Vol. 100. – P. 7763-7765.
104. Колобова, Н. Е. Протонирование σ -ацетилидных комплексов Мо и W в присутствии n - и π -донорных лигандов / Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин, Т. В. Розанцева // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1979. – Т. 28. – № 10. – С. 2393-2394; *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* – 1979. – Vol. 28. – No. 10. – P. 2218.
105. Kolobova, N. E. Cyclopentadienyldicarbonylmanganese phosphonium ylide complexes. X-ray crystal and molecular structure of $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}^{\text{I}}\text{-C}(\text{P}^+\text{Ph}_3)=\text{C}=\text{CPh}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanko [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 1984. – Vol. 265. – P. 271-281.
106. Колобова, Н. Е. 2-Фенил-1-фосфониовинильные комплексы марганца / Н. Е. Колобова, О. М. Хитрова, Л. Л. Иванов // *Изв. Акад. Наук СССР. Сер. хим.* – 1986. – Т. 35. – № 1. – С. 188-191; *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* – 1986. – Vol. 35. – No. 1. – P. 171-174.
107. Колобова, Н. Е. Синтез бисвинилиденового комплекса марганца $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ / Н. Е. Колобова, Л. Л. Иванов, О. С. Жванко // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1984. – Т. 33. – № 7. – С. 1667; *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* – 1984. – Vol. 33. – No. 7. – P. 1528.
108. Kolobova, N. E. Preparation of η^2 -acetylene- and η^1 -vinylidenemanganese complexes from *p*-diethynylbenzene and cymantrene. X-ray crystal and molecular structure of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CBr}=\text{CH}_2$ / N. E. Kolobova, O. S. Zhvanko, L. L. Ivanov [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 1986. – Vol. 302. – P. 235-242.
109. Кривых, В.В. Устойчивые 17е комплексы $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{PR}_3)=\text{CHPh}]\text{PF}_6$ / В. В. Кривых, Е. С. Тайц, С. П. Солодовников [и др.] // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2007. – Vol. 56. – P. 1423-1424; *Russ. Chem. Bull.* – 2007. – Vol. 56. – P. 1477-1479.
110. Валяев, Д. А. Реакции винилиденовых и карбиновых комплексов переходных металлов для селективного образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом: дисс. на соискание учен. степ. канд. хим. наук: 02.00.08, 02.00.03 / Валяев Дмитрий Александрович; ИНЭОС РАН. – Москва, 2007. – 145 с.
111. Senn, D. R. Synthesis, structure, and reactions of chiral rhenium vinylidene and acetylide complexes of the formula $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{X})]^{\text{n+}}$. Vinylidene

complexes that are formed by stereospecific C_β electrophilic attack, exist as two $Re=C=C$ geometric isomers, and undergo stereospecific C_α nucleophilic attack / D. R. Senn, A. Wong, A. T. Patton [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – Vol. 110. – P. 6096-6109.

112. Cowley, M. J. Ruthenium alkynyl, carbene and alkenyl complexes containing pendant uracil groups: an investigation into the formation of alkenyl-phosponio complexes / M. J. Cowley, J. M. Lynam, R. S. Money Penny [et al.] // *Dalton Trans.* – 2009. – V. 43. – P. 9529-9542.

113. Onitsuka, K. Unexpected formation of the vinyl-phosponio complex $[CpRu(PPh_3)(C_6H_4PPh_2CH=CH_2)][PF_6]$ from a vinylidene complex via nucleophilic addition and ortho metalation of triphenylphosphine / K. Onitsuka, M. Nishii, Y. Matsushima, S. Takahashi // *Organometallics.* – 2004. – Vol. 23. – P. 5630-5632.

114. Антонова, А. Б. Реакции $Cp(CO)_2Mn=C=CHPh$ с фосфитами – Новый метод синтеза стирилфосфонатов / А. Б. Антонова, С. В. Коваленко, Р. А. Черкасов [и др.] // *Журн. общ. химии.* – 1987. – Т. 57. – С. 1030-1042.

115. Antonova, A. B. Chemistry of vinylidene complexes. III. Binuclear manganese-platinum complexes with bridging phenylvinylidene ligand / A. B. Antonova, S. V. Kovalenko, E. D. Korniyets [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 1985. – Vol. 96. – P. 1-7.

116. Ipaktschi, J. η^2 -Alkynyl and vinylidene transition metal complexes. 6. Reaction of tungsten vinylidene complexes with chlorophosphines as nucleophile. Preparation and crystal structural analysis of neutral η^2 -phosphinovinyl complexes / J. Ipaktschi, T. Klotzbach, A. Dülmer // *Organometallics.* – 2000. – Vol. 19. – P. 5281-5286.

117. Ipaktschi, J. Synthesis of bridged oxo-tungsten complexes / J. Ipaktschi, P. Rooshenas, T. Klotzbach [et al.] // *Organometallics.* – 2005. – Vol. 24. – P. 1351-1354.

118. Lehotkay, Th. Reaktionen kationischer η^2 -Phosphinocarben-Komplexe des Wolframs mit anionischen Nucleophilen / Th. Lehotkay, J. Ostermeier, C. Ogric, F. R. Kreissl // *J. Organomet. Chem.* – 1996. – Vol. 520. – P. 59-62.

119. Ipaktschi, J. Phosphorus-substituted η^1 -vinylidene tungsten complexes: synthesis and cyclization / J. Ipaktschi, F. Munz, T. Klotzbach // *Organometallics.* – 2005. – Vol. 24. – P. 206-213.

120. Weber, L. Synthesis of the η^2 -1-phosphaallene $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}\{\eta^2\text{-R}^1\text{P}=\text{C}=(\text{R}^2)\text{H}\}]$ ($\text{R}^1 = t\text{Bu, Cy}$; $\text{R}^2 = \text{Ph, H}$) from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)\text{H}]$ ($\text{R}^2 = \text{Ph, H}$) and inversely polarized phosphaaalkenes $\text{R}^1\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{R}^1 = t\text{Bu, Cy}$), and their structures / L. Weber, G. Noveski, T. Braun [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – P. 562-567.
121. Weber, L. Reactivity of the inversely polarised arsaalkenes $\text{R-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ $\{\text{R}=[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}], t\text{BuC}(\text{O})\}$ towards vinylidene complexes $[\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}]$ ($\text{R} = \text{Ph, } t\text{Bu}$) / L. Weber, P. Bayer, G. Noveski [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – P. 2299-2305.
122. Bruce, M. I. Transition metal complexes containing allenylidene, cumulenylidene, and related Ligands / M. I. Bruce // *Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 98. – P. 2797-2858.
123. Cadierno, V. Allenylidene and higher cumulenylidene complexes / V. Cadierno, J. Gimeno // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 109. – P. 3512-3560.
124. Esteruelas, M. A. Addition of carbon nucleophiles to the allenylidene ligand of $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$: Synthesis of new organic ligands by formal C–C coupling between mutually inert fragments / M. A. Esteruelas, A. V. Gómez, A. M. López [et al.] // *Organometallics.* – 1997. – Vol. 16. – P. 5826-5835.
125. Berke, H. Dialkylallenylidenkomplexe mit Pentacarbonylfragmenten der VIb-Metalle / H. Berke, P. Härter, G. Huttner, L. Zsolnai // *Z. Naturforsch.* – 1981. – Vol. 36b. – P. 929-937.
126. Fischer, H. Addition von Phosphanen an das C_α -Atom von Allenyliden(pentacarbonyl)chrom und Umlagerung in Phosphan-Komplexe / H. Fischer, D. Reindl, C. Troll, F. Leroux // *J. Organomet. Chem.* – 1995. – Vol. 490. – P. 221-227.
127. Reichmann, B. Amino-substituted butatrienes : unusual η^1 ligands formed by an unusual reaction / B. Reichmann, M. Drexler, B. Weibert [et al.] // *Organometallics.* – 2011. – Vol. 30. – P. 1215-1223.
128. Berke, H. Struktur und Reaktivität von Carbonyl(cyclopentadienyl) (allenyliden)-Komplexen / H. Berke, G. Huttner, J. v. Seyerl // *Z. Naturforsch.* – 1981. – Vol. 36b. – P. 1277-1288.

129. Utegenov, K. I. Protonation of manganese phosphonioallenyl complexes / K. I. Utegenov, V. V. Krivikh, I. V. Glukhov [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol. 696. – P. 3408-3414.
130. Cadierno, V. Reactions of novel cationic diphenylallenylidene complexes $[\text{Ru}(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)\text{L}_2(\eta\text{-C}_9\text{H}_7)]^+$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$; $\text{L}_2 = \text{bis}(\text{diphenylphosphino})\text{methane}$, dppm or $1,2\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ethane}$, dppe) with neutral and anionic nucleophiles / V. Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra // *J. Organomet. Chem.* – 1994. – Vol. 474. – P. C27-C29.
131. Cadierno, V. Regioselective nucleophilic additions on indenyl-ruthenium(II)-allenylidene complexes. X-ray crystal structure of the alkynyl complex $[\text{Ru}\{\text{C}\equiv\text{CC}(\text{C}\equiv\text{CH})\text{Ph}_2\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]$ / V. Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno [et al.] // *Organometallics*. – 1997. – Vol. 16. – P. 4453-4463.
132. Esteruelas, M. A. Regioselective addition of PRPh_2 to the C_α atom of the diphenylallenylidene ligand of $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{P}i\text{-Pr}_3)]\text{BF}_4$ / M. A. Esteruelas, A. V. Gomez, A. M. Lopez [et al.] // *Organometallics*. – 1998. – Vol. 17. – P. 5434-5436.
133. Peruzzini, M. Nucleophilic addition of phosphines to rhenium allenylidenes. Unprecedented double P-H bond activation to give an $\eta^1\text{-P}$ -phospha-1-butadienyl ligand / M. Peruzzini, P. Barbaro, V. Bertolasi [et al.] // *Dalton Trans.* – 2003. – No. 21. – P. 4121-4131.
134. Bolano, S. Reactivity of $[\text{TpRuCl}(\text{PTA})(\text{PPh}_3)]$ with alkynes and propargylic alcohols: occurrence of structurally related cationic vs. neutral allenylidene complexes with the ruthenium hydrotris(pyrazolyl)borate moiety / S. Bolano, M. Mar Rodriguez-Rocha, J. Bravo [et al.] // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – P. 6020-6030.
135. Lui, M.-C. Ruthenium allenylidene and allylcarbene complexes from 1,6-diyne / M.-C. Lui, C.-P. Chung, W.-C. Chang [et al.] // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – P. 5204-5211.
136. Wiedemann, R. Novel C-C and C-C-P coupling reactions using an allenylidenerhodium complex as a precursor / R. Wiedemann, P. Steinert, O. Gevert, H. Werner // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118. – P. 2495-2496.

137. Werner, H. Unusual pathways for metal-assisted C–C and C–P coupling reactions using allenylidenerhodium complexes as precursors / H. Werner, R. Wiedemann, M. Laubender [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 6966-6980.
138. Szesni, N. Intermetallic communication through carbon wires in heterobinuclear cationic allenylidene complexes of chromium / N. Szesni, M. Drexler, J. Maurer [et al.] // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25. – P. 5774-5787.
139. Утегенов, К. И. Синтез алленилиденовых комплексов марганца: дипломная работа / Утегенов Камиль Иркенович; МГУ им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2004. – 61 с.
140. Valyaev, D. A. Proton reduction catalysis by manganese vinylidene and allenylidene complexes / D. A. Valyaev, M. G. Peterleitner, O. V. Semeikin [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – Vol. 692. – P. 3207-3211.
141. Berke, H. Metallabutatriene des Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-mangan(I)-Fragments / H. Berke // *Chem. Ber.* – 1980. – Jahrg. 113. – S. 1370-1376.
142. Selegue, J. P. Synthesis and structure of $[\text{Ru}(\text{C}_3\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)_2(\text{Cp})][\text{PF}_6]$, a cationic diphenylallenylidene complex / J. P. Selegue // *Organometallics*. – 1982. – Vol. 1. – P. 217-218.
143. Жванко, О. С. Синтез и свойства производных цимантрена с ацелитеновыми и ненасыщенными карбеновыми лигандами: дисс. на соискание уч. степени канд. хим. наук: 02.00.08, 02.00.03 / Жванко Ольга Сергеевна; ИНЭОС АН СССР. – Москва, 1985. – 137 с.
144. Kolobova, N. E. Protonation of allenylidene and vinylidene manganese complexes. Crystal and molecular structure of $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnC}=\text{CH}=\text{CPh}_2]^+\text{BF}_4^-$ / N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanko [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 1984. – Vol. 262. – P. 39-47.
145. Kolobova, N. E. Vinylidene complexes of transition metals: III. Derivatives of cyclopentadienyltricarbonyl rhenium with phenylvinylidene ligands. Crystal and molecular structure of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}[\text{C}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cp}$ / N. E. Kolobova, A. B. Antonova, O. M. Khitrova [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 1977. – Vol. 137. – P. 69-78.

146. Adams, H. Syntheses of neutral iron, ruthenium and manganese half-sandwich vinylidene complexes. Crystal structure of $\text{Fe}(\text{SnPh}_3)(\text{CO})(\text{NCNCHPh})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ / H. Adams, S. G. Broughton, S. J. Walters, M. J. Winter // *Chem. Commun.* – 1999. – P. – 1231-1232.
147. Уэйкфилд, Б. Методы синтеза с использованием литийорганических соединений / Б. Уэйкфилд. // под. ред. И. П. Белецкой; перевод с английского З. Е. Самойловой – Москва : Мир, 1991. – 184 с.
148. Novikova, L. N. Oxidative dehydrodimerization of manganese vinylidene complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{L} = \text{CO}$; $\text{R} = \text{H}$, $\text{L} = \text{PPh}_3$) / L. N. Novikova, M. G. Peterleitner, K. A. Sevumyan [et al.] // *Appl. Organometal. Chem.* – 2002. – Vol. 16. – P. 530-536.
149. Bruce, M. I. Some more transition metal acetylides / M. I. Bruce, M. G. Humphrey, J. G. Matison [et al.] // *Aust. J. Chem.* – 1984. – Vol. 37. – No. 9. – P. 1955-1961.
150. Kolobova, N. E. σ - π Rearrangement of vinylphosphonium ligand in the coordination sphere of manganese, the crystal and molecular structure of $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-PhHC}=\text{CHP}^+\text{Ph}_3)\text{Cl}^-]$ / N. E. Kolobova, O. M. Khitrova, A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov // *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* – 1987. – Vol. 36. – P. 1908-1910; *Изв. АН СССР, Сер. хим.* – 1987. – С. 2057-2060.
151. Krivykh, V.V. Protonation of zwitterionic manganese and rhenium phosphoniostyryl complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}^-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$: Experimental and DFT study / V. V. Krivykh, D. A. Valyaev, K. I. Utegenov [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – No. 2. – P. 201-211.
152. Кривых В.В. Синтез катионных моно- и полиядерных комплексов металлов 6-9 групп на основе функционально замещенных олефинов, ацетиленов и алленов: дисс. на соискание уч. степени доктора хим. наук: 02.00.08 / Кривых Василий Васильевич; ИНЭОС РАН. – Москва, 2013. – 375 с.
153. Alt, H. G. Die addition von Phosphanen an Acetylenliganden. Synthese und Charakterisierung der ylidischen Carbenkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{HCCHPR}_3)$ und der ylidischen Vinylidenkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{PR})_3\text{CH}_2]$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$,

η^5 -C₅Me₅; R = Me, Et) / H. G. Alt, H. E. Engelhardt, E. Steinlein // J. Organomet. Chem. – 1988. – Vol. 344. – P. 227-234.

154. Alt, H.G. Die Protonierung von Ylidkomplexen des Mangans mit HBF₄. Die Molekülstruktur von [C₅H₅(CO)₂MnCH₂CH(PEt₃)]BF₄ / H. G. Alt, H. E. Engelhardt, R. D. Rogers // J. Organomet. Chem. – 1989. – Vol. 362. – P. 117-124.

155. Maki, A. G. Infrared measurements on allene and allene-d₄ / A. G. Maki, R. A. Toth // J. Mol. Spectrosc. – 1965. – Vol. 17. – P. 136-155.

156. Тайц, Е. С. Синтез и реакционная способность катионных π-комплексов переходных металлов VI и VII групп на основе пропаргилового спирта и его производных: дисс. на соискание уч. степени кандидата хим. наук: 02.00.08 / Тайц Елена Самуиловна; ИНЭОС АН СССР. – Москва, 1989. – 130 с.

157. Krivykh, V.V. Synthesis and isomerism of Cr and Mn phosphonioallene complexes / V. V. Krivykh, E. S. Taits, N. A. Shteltser, F. M. Dolgushin // J. Organomet. Chem. – 2020. – Vol. 913. – P. 121201.

158. Krivykh, V. V. Nucleophilic reactions of molybdenum cationic propargyl complexes / V. V. Krivykh, E. S. Taits, F. M. Dolgushin // Russ. Chem. Bull. – 2023. – Vol. 72. – P. 1139-1149.

159. Utegenov, K. I. Adducts of Mn and Re vinylidenes with P–OR nucleophiles: Hydrolysis rather than the intramolecular Michaelis–Arbuzov rearrangement / K. I. Utegenov, V. V. Krivykh, O. S. Chudin [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2018. – Vol. 867. – P. 113-124.

160. Antonova, A. B. Reaction of Cp(CO)₂Mn=C=CHPh with the triethyl phosphite complex of platinum / A. B. Antonova, S. P. Gubin, S. V. Kovalenko // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. – 1982. – Vol. 31. – P. 846; Изв. АН СССР. сер. хим. – 1982. – С. 953-954.

161. Antonova, A. B. Chemistry of vinylidene complexes. I. Conversion of vinylidene manganese complexes into π-olefinic complexes by action of phosphites. Crystal and molecular structure of η^5 -cyclopentadienyldicarbonyl-(η^2 -*trans*-1-diethylphosphonato-2-phenylethylene)manganese, η^5 -C₅H₅(CO)₂Mn[η^2 -PhCH=CHP(O)(OEt)₂] / A. B. Antonova, S. V. Kovalenko, E. D. Korniyets [et al] // J. Organomet. Chem. – 1983. –

Vol. 244. – P. 35-45.

162. Lonsetta, C. M. Kinetics and mechanism of hydrolysis of aryloxyphosphonium salts / C. M. Lonsetta, Jr. S. J. Kubisen, F. H. Westheimer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – Vol. 98. – P. 1632-1634.

163. Westheimer, F. H. The hydrolysis of phosphate esters / F. H. Westheimer // *Pure Appl. Chem.* – 1977. – Vol. 49. – P. 1059-1067.

164. Kubisen, Jr. S. J. Kinetics and mechanism of the methanolysis of aryloxyphosphonium salts / Jr. S. J. Kubisen, F. H. Westheimer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – Vol. 101. – P. 5991-5994.

165. McIntyre, S. K. ^{17}O NMR investigation of phosphite hydrolysis mechanisms / S. K. McIntyre, T. D. Alam // *Magn. Reson. Chem.* – 2007. – Vol. 45. – P. 1022-1026.

166. Utegenov, K. I. Reactions of manganese and rhenium vinylidene complexes with hydrophosphoryl compounds / K. I. Utegenov, V. V. Krivykh, A. M. Mazhuga [et al.] // *Organometallics.* – 2016. – Vol. 35. – P. 3903-3913.

167. Arbuzov, B. A. Reaction of 5-benzalbarbituric acid with trimethyl phosphite and tri(dimethylamino)phosphine / B. A. Arbuzov, T. D. Sorokina, V. S. Vinogradova // *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* – 1971. – Vol. 20. – P. 506-509; *Изв. АН СССР. сер. хим.* – 1971. – С. 573-577.

168. Sweigart, D. A. Trialkyl phosphite addition to the bis(benzene)-iron(II) and -ruthenium(II) dications: catalysed hydrolysis to dialkyl phosphites / D. A. Sweigart // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1980. – P. 1159-1160.

169. Bailey, N. A. Reactions of the η^6 -benzene(η^5 -ethyltetramethylcyclopentadienyl)-rhodium(III) cation and related species with nucleophiles; the crystal structure of $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\{\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}][\text{PF}_6]$ / N. A. Bailey, E. H. Blunt, G. Fairhurst, C. White // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1980. – P. 829-836.

170. Doherty, S. Reaction of phosphites with the electrophilic allenyl complex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-(H)C}_\alpha\text{=C}_\beta\text{=C}_\gamma\text{H}_2\}]$: Stepwise transformation of a $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -Allenyl into a $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -acetylide vs phosphite activation / S. Doherty, M. R. J. Elsewood, W. Clegg // *Organometallics.* – 1997. – Vol. 16. – P. 4251-4253.

171. Hoge, B. Stable phosphinous acids / B. Hoge, S. Neufeind, S. Hettel [et al.] // *J.*

Organomet. Chem. – 2005. – Vol. 690. – P. 2382-2387.

172. Hoge, B. Bis(trifluoromethyl)phosphinous acid (CF₃)₂P-O-H: An example of a thermally stable phosphinous acid—Synthesis, gas-phase structure, and rotational isomers / B. Hoge, P. Garcia, H. Willner, H. Oberhammer // Chem. Eur. J. – 2006. – Vol. 12. – P. 3567-3574.

173. Нифантьев, Е. Е. Химия гидрофосфорильных соединений / Е. Е. Нифантьев. – Москва : Наука, 1983. – 264 с.

174. Dubrovina, N. A., Börner A. Enantioselective catalysis with chiral phosphine oxide preligands / N. A. Dubrovina, A. Börner // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – Vol. 43. – P. 5883-5886.

175. Roundhill, D. N. Metal complexes of substituted phosphinites and secondary phosphites / D. N. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu // Coord. Chem. Rev. – 1978. – Vol. 26. – P. 263-279.

176. Walther, B. The coordination chemistry of secondary phosphine chalcogenides and their conjugate bases / B. Walther // Coord. Chem. Rev. – 1984. – Vol. 60. – P. 67-105.

177. Appleby, T. Inorganic backbone phosphines / T. Appleby, J. D. Woollins // Chem. Rev. – 2002. – Vol. 235. – P. 121-140.

178. Nishibayashi, Y. Ruthenium-catalyzed propargylic substitution reactions of propargylic alcohols with oxygen-, nitrogen-, and phosphorus-centered nucleophiles / Y. Nishibayashi, M. D. Milton, Y. Inada [et al.] // Chem. Eur. J. – 2005. – Vol. 11. – P. 1433-1451.

179. Goryunov, E. I. Bis(pentafluorophenyl)phosphinous acid in the synthesis of P,P-bis(pentafluorophenyl)phosphorylalkanones and -alkanediones / E. I. Goryunov, I. B. Goryunova, Yu. V. Nelyubina [et al.] // Russ. Chem. Bull. – 2014. – Vol. 63. – 2317-2324; Изв. акад. наук. сер. хим. – 2014. – № 10. – С. 2317-2324.

180. Christiansen, A. On the tautomerism of secondary phosphane oxides / A. Christiansen, C. Li, M. Garland [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2010. – P. 2733-2741.

181. Kostic, N. M. Molecular orbital study of bonding, conformations, and reactivity of transition-metal complexes containing unsaturated organic ligands. Electrophilic and nucleophilic additions to acetylide, vinylidene, vinyl, and carbene ligands / N. M.

- Kostic, R. F. Fenske // *Organometallics*. – 1982. – Vol. 1. – P. 974-982.
182. Frenking, G. The nature of the bonding in transition-metal compounds / G. Frenking, N. Fröhlich // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100. – No. 2. – P. 717-774.
183. Jacobsen, H. Transition metal Fischer-type complexes. Density functional analysis of the systems $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{EH}_2$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) and $(\text{CO})_5\text{M}=\text{CH}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}$) / H. Jacobsen, T. Ziegler // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35. – No. 3. – P. 775-783.
184. Ehweiner, M. A. Synthesis and reactivity of a bioinspired molybdenum(IV) acetylene complex / M. A. Ehweiner, F. Belaj, K. Kirchner, N. C. Mösch-Zanetti // *Organometallics*. – 2021. – Vol. 40. – P. 2576-2583.
185. Naota, T. Ruthenium-catalyzed reactions for organic synthesis / T. Naota, H. Takaya, Sh.-I. Murahashi // *Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 98. – P. 2599-2660.
186. Puerta, M. C. Ruthenium and osmium vinylidene complexes and some related compounds / M. C. Puerta, P. Valerga // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 193-195. – P. 977-1025.
187. Trost, B. M. Non-metathesis ruthenium-catalyzed C–C bond formation / B. M. Trost, F. D. Toste, A. B. Pinkerton // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101. – P. 2067-2096.
188. Ritleng, V. Ru-, Rh-, and Pd-catalyzed C–C bond formation involving C–H activation and addition on unsaturated substrates: reactions and mechanistic aspects / V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102. – P. 1731-1769.
189. Opstal, T. Atom transfer radical addition and enol-ester synthesis catalyzed by Ru–vinylidene complexes / T. Opstal, F. Verpoort // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – Vol. 43. – P. 9259-9263.
190. Kim, H. P. Transition metal complexes with terminal carbyne ligands / H. P. Kim, R. J. Angelici // *Adv. Organomet. Chem.* – 1987. – Vol. 27. – P. 51-111.
191. Kreissl, F. R. Zur umsetzung von *trans*-Bromotetracarbonyltolylcarbinchrom mit Trimethylphosphin / F. R. Kreissl // *J. Organomet. Chem.* – 1975. – Vol. 99. – No. 2. – P. 305-308.
192. Fischer, E.O. Carben- und Carbin-Komplexe des Technetiums und Rheniums – Synthese, Struktur und Reaktionen / E. O. Fischer, C. Apostolidis, E. Dornberger [et al.] // *Z. Naturforsch.* – 1995. – Bd. 50b. – S. 1382- 1395.

193. Casey, C. P. Synthesis and reactions of rhenium enyne, and vinylalkenylidene complexes / C. P. Casey, Y. Ha, D. R. Powell // *J. Organomet. Chem.* – 1994. – Vol. 472. – P. 185-193.
194. Bruce, A. E. Cationic phosphonium carbyne and bis(phosphonium) carbene tungsten complexes: $[\text{Tp}'(\text{OC})_2\text{WC}(\text{PMe}_3)_n][\text{PF}_6]$ ($n = 1, 2$) / A. E. Bruce, A. S. Gamble, T. L. Tonker, J. L. Templeton // *Organometallics.* – 1987. – Vol. 6. – P. 1350-1352.
195. Holmes, S. J. Some reactions of tungsten methylidyne complexes and the crystal structure of $[\text{W}_2(\text{CPMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_4][\text{AlCl}_4]_2$ / S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman // *Organometallics.* – 1984. – Vol. 3. – P. 476-484.
196. Kreissl, F. R. Synthese kationischer η^2 -Phosphinocarben-Komplexe des Molybdäns und Wolframs / F. R. Kreissl, J. Ostermeier, C. Ogric // *Chem. Ber.* – 1995. – Jahrg. 128. – S. 289-292.
197. Lehotkay, T. Darstellung und struktur kationischer η^2 -phosphinocarbenkomplexe des Wolframs / T. Lehotkay, K. Wurst, P. Jaitner, F. R. Kreissl // *J. Organomet. Chem.* – 1996. – Vol. 523. – P. 105-110.
198. Wolfgruber, M. Addition von Dimethyichlorphosphin an die Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung, eine neuartige CC-Kupplungsreaktion / M. Wolfgruber, F. R. Kreißl // *J. Organomet. Chem.* – 1988. – Vol. 349. – P. C4-C6.
199. Valyaev, D. A. Generation of α -phosphinocarbene complexes and their evolution: new light on relevant isomerization pathways / D. A. Valyaev, N. Lugan, G. Lavigne, N. A. Ustynyuk // *Organometallics.* 2008. – Vol. 27. – P. 5180-5183.
200. Valyaev, D. A. Synthesis of η^1 - α -phosphinocarbene complexes of manganese and mechanistic insight into their base-induced transformations / D. A. Valyaev, N. Lugan, G. Lavigne, N. A. Ustynyuk // *Organometallics.* – 2011. – Vol. 30. – P. 2318-2332.
201. Utegenov, K. I. Rearrangements of manganese phosphonio-substituted carbenes into olefin and allene complexes / K. I. Utegenov, V. V. Krivykh, M. G. Ezernitskaya, N. A. Ustynyuk // International symposium “Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis” dedicated to the 90-th anniversary of academician Mark Vol'Pin: Book of Abstracts, Moscow, Russia, June 3-7, 2013. – P. – P95.
202. Fischer, E. O. Übergangsmetall-carben-komplexe: XC. Pentacarbonyl- π -olefin-

wolfram (0)-komplexe durch reaktion von pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]-wolfram(0) mit lithiumalkylen / E. O. Fischer, W. Held // *J. Organomet. Chem.* – 1976. – Vol. 112. – P. C59-C62.

203. Casey, C. P. Generation and reactions of (phenylmethylcarbene)-pentacarbonyltungsten(0) / C. P. Casey, L. D. Albin, T. J. Burkhardt // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – Vol. 99. – P. 2533-2539.

204. Castro-Rodrigo, R. Olefin-alkylidene equilibrium of 2-vinylpyridine in osmium- and ruthenium-hydrido-tris(pyrazolyl)borate and osmium-cyclopentadienyl complexes / R. Castro-Rodrigo, M. A. Esteruelas, S. Fuertes [et al.] // *Organometallics.* – 2009. – Vol. 28. – P. 5941-5951.

205. Parkin, G. Alpha- and beta-migratory insertion and elimination processes for alkyl complexes of permethyl-scandocene and permethyltantalocene / G. Parkin, E. Bunel, B. J. Burger [et al.] // *J. Molecular Catalysis.* – 1987. – Vol. 41. – P. 21-39.

206. Freundlich, J. S. Synthetic and mechanistic investigations of trimethylsilyl-substituted triamidoamine complexes of tantalum that contain metal–ligand multiple bonds / J. S. Freundlich, R. R. Schrock, W. M. Davis // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118. – P. 3643-3655.

207. Ozerov, O. V. A π -basic rhenium center that effects cyclohexene isomerization to a β -agostic carbene ligand / O. V. Ozerov, M. Pink, L. A. Watson, K. G. Caulton // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – P. 9604-9605.

208. Ozerov, O. V. Transformation of acyclic alkenes to hydrido carbynes by (PNP^R)Re complexes / O. V. Ozerov, M. Pink, L. A. Watson, K. G. Caulton // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 6363-6378.

209. Arnett, E. M. Base Strengths of Some Saturated Cyclic Ethers in Aqueous Sulfuric Acid / E. M. Arnett, Ch. Y. Wu // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – 84. – P. 1684-1688.

210. Bagno, A. Acid-base properties of organic solvents / A. Bagno, G. Scorrano // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – Vol. 110. – P. 4577-4582.

211. Arnett, E. M. Weak bases in strong acids. III. Heats of ionization of amines in fluorosulfuric and sulfuric acids. New general basicity scale / E. M. Arnett, R. P. Quirk, J. J. Burke // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – Vol. 92. – P. 1260-1266.

212. Fischer, E. O. Übergangsmetall-Carben-Komplexe, II. Phenylmethoxycarben- und Methoxycarben-pentacarbonyl-chrom, -molybdän, -wolfram und -cyclopentadienyl-dicarbonyl-mangan / E. O. Fischer, A. Maasböl // Chem. Ber. – 1967. – Jahrg. 100. – S. 2445.
213. Fischer, E. O. Dimethylcarben- und Methylphenylcarbendicarbonyl(η -cyclopentadienyl)mangan / E. O. Fischer, R. L. Clough, G. Besl, F. R. Kreißl // Angew. Chem. – 1976. – Jahrg. 88. – S. 584-585.
214. Fischer, E. O. Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, LI [1] Neue Carben-Komplexe des Mangans durch Umsetzung kationischer Carbin-Komplexe mit Nucleophilen / E. O. Fischer, G. Besl // Z. Naturforsch. – 1979. – Bd. 34b. – S. 1186-1189.
215. Fischer, E. O. Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl(phenylcarbin)mangan(I)-tetrachloroborat und seine Umsetzung mit Alkoholaten und Phenolaten zu ungeladenen Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl(alkoxyphenylcarben)- und - (aryloxyphenylcarben)mangan-Komplexen / E. O. Fischer, E. W. Meineke, F. R. Kreißl // Chem. Ber. – 1977. – Jahrg. 110. – S. 1140-1147.
216. Valyaev, D. A. A direct, modular, and efficient construction of the P–C–P structural motif through coupling of manganese carbyne complexes with phosphines / D. A. Valyaev, S. Bastin, K. I. Utegenov [et al.] // Chem. Eur. J. – 2014. – Vol. 20. – P. 2175-2178.
217. Kreißl, F. R. Bis[trimethylphosphorio(-onio)]methanide, A “semi-ylidic” ligand in transition metal complexes / F. R. Kreißl, K. Eberl, P. Stuckler // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1977. – Vol. 16. – P. 654-655.
218. Valyaev, D. A. Umpolung of methylenephosphonium ions in their manganese half-sandwich complexes and application to the synthesis of chiral phosphorus-containing ligand scaffolds / D. A. Valyaev, O. A. Filippov, N. Lugan [et al.] // Ang. Chem. Int. Ed. – 2015. – Vol. 54. – P. 1-6.
219. Mansell, S. M. Catalytic applications of small bite-angle diphosphorus ligands with single-atom linkers / S. M. Mansell // Dalton Trans. – 2017 – Vol. 46. – 15157-15174.
220. Hansen, S. M. A new class of ruthenium carbene complexes: synthesis and

- structures of highly efficient catalysts for olefin metathesis / S. M. Hansen, M. A. O. Volland, F. Rominger [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – Vol. 38. – No. 9. – P. 1273-1276.
221. Dossett, S. J. Steric activation of chelate catalysts: efficient polyketone catalysts based on four-membered palladium(ii) diphosphine chelates / S. J. Dossett, A. Gillon, A. Guy Orpen [et al.] // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 699-700.
222. Teixeira, G. A kinetic study of photosubstitution of carbon monoxide and triphenylphosphine in complexes $\text{Mn}(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_{3-n}(\text{PPh}_3)_n$ ($n = 0, 1$ and 2) / G. Teixeira, T. Avilés, A. R. Dias, F. Pina // *J. Organomet. Chem.* – 1988. – Vol. 353. – No. 1. – P. 83-91.
223. Banister, J. A. Organometallic photochemistry in supercritical fluids: Reactions of cyclopentadienyl carbonyl and phosphine carbonyl complexes of manganese with dinitrogen / J. A. Banister, M. W. George, S. Grubert [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 1994. – Vol. 484. – No. 1-2. – P. 129-135.
224. Batool, M. Comparison of the photochemistry of organometallic N-heterocyclic carbene and phosphine complexes of manganese / M. Batool, T. A. Martin, M. A. Naser [et al.] // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 11225-11227.
225. Lokshin, B. V. Protonation of metal carbonyl complexes: III. Cyclopentadienyl carbonyl complexes of manganese / B. V. Lokshin, A. G. Ginsburg, V. N. Setkina [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 1972. – Vol. 37. – P. 347-359.
226. Yang, P.-F. Haloalkanes as ligands. Spectroscopic and energetic studies of $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{XR}$ / P.-F. Yang, G. K. Yang // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – P. 6937-6938.
227. Bengali, A. A. Reactivity of the $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{-XR}$ bond [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$]: A kinetic study using rapid-scan FTIR Spectroscopy / A. A. Bengali, W. Y. Fan // *Organometallics.* – 2008. – Vol. 27. – P. 5488-5493.
228. Traverso, O. Photooxidation of ferrocene in halocarbon solvents / O. Traverso, F. Scandola // *Inorg. Chim. Acta.* – 1970. – Vol. 4. – P. 493-498.
229. Bock, C. R. Photooxidation of a tetranuclear cluster complex in the presence of halocarbons. Photochemistry of the carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)iron(I) tetramer / C.

- R. Bock, M. S. Wrighton // *Inorg. Chem.* – 1977. – Vol. 16. – P. 1309-1313.
230. Leep, C. J. Photooxidation of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Mo}\equiv\text{CPh}$ in CHCl_3 . Intermediacy of a 17-electron cationic metal carbyne / C. J. Leep, K. B. Kingsbury, L. McElwee-White [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988 – Vol. 110. – P. 7535-7536.
231. Carter, J. D. Photooxidation of the molybdenum and tungsten carbynes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}\equiv\text{CR}$ [L = $\text{P}(\text{OMe})_3$, CO and R = Ph, Me, *c*- C_3H_5] / J. D. Carter, K. B. Kingsbury, A. Wilde [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – Vol. 113. – P. 2947-2954.
232. Main, A. D. Direct observation of a hydrogen abstraction product upon photooxidation of a tungsten cyclohexenyl carbyne complex / A. D. Main, L. McElwee-White // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – P. 4551-4552.
233. Fischer, E. O. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(methylcarbyne)manganese tetrachloroborate – $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C-CH}_3][\text{BCl}_4]$ / E. O. Fischer, G. Besl, F. R. Kreissl // *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry. Vol. 7: Transition Metals Part 1*; Ed. by W. A. Hermann. – Stuttgart : George Thieme, 1997. – Vol. 7. – P. 208-209.
234. Lee, C.-L. Synthesis and characterization of dinuclear palladium(I) and mononuclear palladium(II) complexes containing 1,1-bis(diphenylphosphino)ethane (dpmMe) and related mixed-ligand complexes containing dpmMe with either bis(diphenylphosphino)methane (dpm) or 2-(diphenylphosphino)pyridine (Ph_2Ppy). X-ray crystal structures of $\text{PdCl}_2(\text{dpmMe})$ and $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dpmMe})_2$ / C.-L. Lee, Y.-P. Yang, S. J. Rettig [et al.] // *Organometallics* – 1986. – Vol. 5. – P. 2220-2228.
235. Wolff, T. E. Ligand effects on CO bridging in binuclear manganese carbonyl complexes / T. E. Wolff, L. P. Klemann // *Organometallics* – 1982. – Vol. 1. – P. 1667-1670.
236. Valyaev, D. A. Dual reactivity pattern of Mn(I) carbyne complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CR}$ (R = Ar, Alk) vs. dppm: Subtle balance between double intramolecular nucleophilic addition and nucleophilic addition followed by migratory CO insertion / D. A. Valyaev, K. I. Utegenov, V. V. Krivykh [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – Vol. 867. – P. 353-358.
237. Fluck, E. Reaktionen des 1,1',3,3'-tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphets

- mit halogenalkanen und –alkenen sowie tetracyanoethylen / E. Fluck, G. Heckmann, M. Westerhausen [et al.] // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. – 1993. – Vol. 81 – P. 49-60.
238. Roche, F. Reactions of 1,1,3,3-tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphete with diphenylchlorophosphane and methyl iodide / F. Roche, G. Heckmann, E. Fluck, B. Neumüller // Heteroat. Chem. – 1996. – Vol. 7 – P. 341-347.
239. Magnuson, R. H. Detection and characterization of radical cations resulting from the oxidation of methyl and acetyl iron complexes / R. H. Magnuson, S. J. Zulu, W.-M. Tsai, W. P. Giering // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – Vol. 102. – P. 6887-6888.
240. Magnuson, R. H. Oxidatively promoted alkyl to acyl migratory insertion reactions: A thermodynamic assessment for iron methyl complexes / R. H. Magnuson, R. Meirowitz, S. J. Zulu, W. P. Giering // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – Vol. 104. – P. 5790-5791.
241. Capon, J.-F. Catalysis of the electrochemical H₂ evolution by di-iron sub-site models / J.-F. Capon, F. Gloaguen, Ph. Schollhammer, J. Talarmin // Coord. Chem.Rev. – 2005. – Vol. 249. – No. 15-16. – P. 1664-1676.
242. Gloaguen, F. Bimetallic carbonyl thiolates as functional models for Fe-only hydrogenases / F. Gloaguen, J. D. Lawrence, T. B. Rauchfuss [et al.] // Inorg. Chem. – 2002. – Vol. 41. – P. 6573-6582.
243. Ott, S. A Biomimetic pathway for hydrogen evolution from a model of the iron hydrogenase active site / S. Ott, M. Kritikos, B. Akermark [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – P. 1006-1009.
244. Cheah, M. H. Electrocatalytic proton reduction by phosphido-bridged diiron carbonyl compounds: Distant relations to the H-cluster? / M. H. Cheah, S. J. Borg, M. I. Bondin, S. P. Best // Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 43. – P. 5635-5644.
245. Jiang, S. A furan-containing diiron azadithiolate hexacarbonyl complex with unusual lower catalytic proton reduction potential / S. Jiang, J. Liu, L. Sun // Inorg. Chem. Commun. – 2006. – Vol. 9. – P. 290-292.
246. Artero, V. Some general principles for designing electrocatalysts with hydrogenase activity / V. Artero, M. Fontecave // Coord.Chem.Rev. – 2005. – Vol. 249. – P. 1518-1535.

247. Lemos, M. A. N. D. A. Redox properties of the carbyne, aminocarbyne and η^2 -vinyl complexes *trans*-[ReCl(LH)(dppe)₂][BF₄] (LH = CCH₂Bu^t, CCH₂Ph, CNH₂ or η^2 -C(CH₂Ph)CH₂) and of their parent vinylidene, isocyanide and allene compounds / M. A. N. D. A. Lemos, A. J. L. Pombeiro // *J. Organomet. Chem.* – 1988. – Vol. 356. – P. C79-C82.
248. Bianchini, C. Reactions of the Trigonal-bipyramidal cobalt(I) hydride [(P(CH₂CH₂PPh₂)₃)CoH] with I-alkynes. Synthesis and reactivity of acetylide, alkenyl, and vinylidene complexes / C. Bianchini, P. Innocenti, A. Meli [et al.] // *Organometallics.* – 1990. – Vol. 9. – P. 2514-2522.
249. Bianchini, C. Synthesis, redox properties, and reactivity of a novel family of electron-rich vinylidene and vinylphosphonium complexes of rhodium(I) / C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini [et al.] // *Organometallics.* – 1990. – Vol. 9. – P. 241-250.
250. Adams, C. J. Diimine-acetylide compounds of ruthenium: The structural and spectroscopic effects of oxidation / C. J. Adams, S. J. A. Pope // *Inorg. Chem.* – 2004. – Vol. 43. – P. 3492-3499.
251. Davison, A. The reactivity of cyclopentadienylcarbonyliron acetylides with electrophiles: the isolation of a 1,3-dimetallo-stabilized cyclobutenium ion and a cationic “vinylidene” / A. Davison, J. P. Solar // *J. Organomet. Chem.* – 1978. – Vol. 155. – P. C8-C12.
252. Mann, F. G. The constitution of complex metallic salts. Part VII. The structure and configuration of the bridged derivatives of trimethylarsine with palladous halides / F. G. Mann, A. F. Wells // *J. Chem. Soc.* – 1938. – P. 702-710.
253. Mathur, M. A. Methylphenylphosphine-borane and dimethylphenylphosphine-borane / M. A. Mathur, W. H. Myers, H. H. Sisler, G. E. Ryschkewitsch // *Inorg. Synth.* – 1974. – Vol. 15. – P. 129-130.
254. Bianco, V. D. Diphenylphosphine / V. D. Bianco, S. Doronzo // *Inorg. Synth.* – 1976. – Vol. 16. – P. 161-163.
255. Ford-Moore, A. H. Triethyl phosphite / A. H. Ford-Moore, B. J. Perry // *Org. Synth.* – 1951. – Vol. 31. – P. 111.
256. Titus, D. Low-valent metal complexes of diethyl phenylphosphonite / D. Titus, A.

- A. Orio, H. B. Gray // *Inorg. Synth.* – 1974. – Vol. 15. – P. 117-118.
257. Dietsche, W. Die Reaktion von dreiwertigen Phosphorchloriden mit Orthoestern und deren Thioanaloga. Darstellung von C-phosphorylierten Formaldehydacetalen. / W. Dietsche // *Liebigs Ann. Chem.* – 1968. – Bd. 712. – S. 21-27.
258. Hunt, B. B. Preparation and reactions of diphenylphosphine oxide / B. B. Hunt, B. C. Saunders, S. S. Joshi [et al.] // *J. Chem. Soc.* – 1957. – P. 2413-2432.
259. Peters, G. Secondary phosphine sulfides / G. Peters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – Vol. 82. – P. 4751.
260. Malowan, J. E. Diethyl phosphite / J. E. Malowan // *Inorg. Synth.* – 1953. – Vol. 4. – P. 58-60.
261. Brookhart, M. [(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄B]⁻[H(OEt₂)₂]⁺: a convenient reagent for generation and stabilization of cationic, highly electrophilic organometallic complexes / M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe // *Organometallics.* – 1992. – Vol. 11. – P. 3920-3922.
262. Meerwein, H. Triethyloxonium fluoroborate / H. Meerwein // *Org. Synth.* – 1966. – Vol. 46. – P. 113.
263. Руководство по неорганическому синтезу. В 6 т. Т. 5. // под. ред. Г. Брауэра; перевод с немецкого Н. А. Добрыниной [и др.] – Москва : Мир, 1985. – 360 с.
264. Kohl, F. X. An improved synthesis of 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene / F. X. Kohl, P. Jutzi // *J. Organometal. Chem.* – 1983. – Vol. 243. – P. 119.
265. Threlkel, R. S. 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene / R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, P. F. Seidler [et al.] // *Org. Synth.* – 1987 – Vol. 65 – P. 42 [1993 – Coll. Vol. 8 – P. 505].
266. Hemond, R. C. Competitive C–H and C–C activation in the reaction of pentamethylcyclopentadiene with decacarbonyldimanganese / R. C. Hemond, R. P. Hughes, H. B. Locker // *Organometallics* – 1986. – Vol. 5. – P. 2391-2392.
267. Tam, W. Synthesis and electrophile-induced disproportionation of the neutral formyl (η -C₅H₅)Re(NO)(PPh₃)(CHO) / W. Tam, G.-Yu. Lin, W.-K. Wong [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 104. – P. 141-152.
268. Patton, A. T. Synthesis, properties, and X-ray crystal structures of stable

methylidene complexes of the formula $[(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{L})(=\text{CH}_2)]^+\text{PF}_6^-$ / A. T. Patton, C. E. Strouse, C. B. Knobler, J. A. Gladysz // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – Vol. 105. – P. 5804-5811.

269. Geoffroy, G. L. Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl){(ethoxy)ethylidene}manganese – ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO) $_2$ Mn=C(OC $_2$ H $_5$)CH $_3$ / G. L. Geoffroy // *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry. Vol. 7: Transition Metals Part 1*; Ed. by W. A. Hermann. – Stuttgart : George Thieme, 1997. – P. 173-174.

270. Goldberg, K. I. Synthesis of dialkyl- and alkyl(acyl)rhenium complexes by alkylation of anionic rhenium complexes at the metal center. Mechanism of a double carbonylation reaction that proceeds via the formation of free methyl radicals in solution / K. I. Goldberg, R. G. Bergmann // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111. – P. 1285-1299.

271. Fischer, E. O. Übergangsmetall-Carben-Komplexe, III. Cyclopentadienyl-alkyl- bzw. -arylmethoxycarben-dicarbonyl-rhenium-Komplexe und Cyclopentadienyl-methylhydroxycarben-dicarbonyl-rhenium / E. O. Fischer, A. Riedel // *Chem. Ber.* – 1968. – Jahrg. 101. – S. 156-161.

272. Yi, Ch. S. Formation of vinylcarbene and heterocyclic carbene complexes from the reaction of the carbene anion $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}_2]^-$ with aldehydes / Ch. S. Yi, G. L. Geoffroy, C. A. White, A. L. Rheingold // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115. – P. 3806-3807.

273. Fischer, E. O. Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)(phenylcarbyne)manganese tetrachloroborate – $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5][\text{BCl}_4]$ / E. O. Fischer, E. W. Meineke, F. R. Kreißl // *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry. Vol. 7: Transition Metals Part 1*; Ed. by W. A. Hermann. – Stuttgart : George Thieme, 1997. – P. 209-210.

274. Komiya, S. Group 8 (Fe, Ru, Os) Metal Compounds / S. Komiya, M. Hurano // *Synthesis of Organometallic Compounds. A Practical Guide*; Ed. by S. Komiya. – Chichester : John Wiley & Sons, 1997. – P. 177-178.

275. Midland, M. M. Preparation of monolithium acetylide in tetrahydrofuran. Reaction with aldehydes and ketones / M. M. Midland // *J. Org. Chem.* – 1975. – Vol. 40. –

P. 2250-2252.

276. Green, M. L. H. Some alkynyl derivatives of iron and molybdenum / M. L. H. Green, T. Mole // *J. Organomet. Chem.* – 1968. – Vol. 12. – No. 2. – P. 404-406.

277. Treichel, P. M. Synthesis and electrochemistry of $C_5H_5Mn(CNR)_3$ compounds / P. M. Treichel, H. J. Mueh // *Inorg. Chim. Acta.* – 1977. – Vol. 32. – P. 265-268.

278. Harris, G. W. Catalytic syntheses of $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2(CNR)$ complexes and the crystal and molecular structure of $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2(CN^tBu)$ / G. W. Harris, J. C. Boeques, N. J. Covill // *J. Organomet. Chem.* – 1983. – Vol. 255. – P. 87-94.

279. Utegenov, K.I. New catalysts for the electrochemical reduction of proton / K. I. Utegenov, T. T. Amatov, D. A. Valyaev [et al.] // *INEOS Open.* – 2025. – Vol. 8. – No. 1-3. – P. 96-97.

280. Ginsburg, A. G. Interaction of cyclopentadienyl carbonyl phosphine complexes of manganese with Lewis acids / A. G. Ginsburg, B. V. Lokshin, V. N. Setkina, D. N. Kursanov // *J. Organomet. Chem.* – 1973. – Vol. 55. – P. 357-361.

281. Butler, I. S. Infrared spectra of isotopically substituted metal carbonyls. III. Evidence for conformational isomerism in π -cyclopentadienyldicarbonyl(dialkyl sulfide)manganese(I) complexes / I. S. Butler, T. Sawai // *Inorg. Chem.* – 1973. – Vol. 12. – P. 1994-1998.

282. Ghanta, S. R. Single-pot synthesis of zinc nanoparticles, borane (BH_3) and closo-dodecaborate ($B_{12}H_{12}^{2-}$) using $LiBH_4$ under mild conditions / S. R. Ghanta, M. H. Rao, K. Muralidharan // *Dalton Trans.* – 2013. – Vol. 42. – P. 8420-8425.

VIII. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Valyaev, D. A. Proton reduction catalysis by manganese vinylidene and allenylidene complexes / D. A. Valyaev, M. G. Peterleitner, O. V. Semeikin, **K. I. Utegenov**, N. A. Ustynyuk, A. Sournia-Saquet, N. Lugan, G. Lavigne // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – Vol. 692. – P. 3207-3211.
2. Krivykh, V. V. Protonation of zwitterionic manganese and rhenium phosphoniostyryl complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}^-\text{C}^+(\text{PR}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$: Experimental and DFT study / V. V. Krivykh, D. A. Valyaev, **K. I. Utegenov**, A. M. Mazhuga, E. S. Taits, O. V. Semeikin, P. V. Petrovskii, I. A. Godovikov, I. V. Glukhov, N. A. Ustynyuk // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – No. 2. – P. 201-211.
3. **Utegenov, K. I.** Protonation of manganese phosphonioallenyl complexes / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, I. V. Glukhov, P. V. Petrovskii, N. A. Ustynyuk // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol. 696. – P. 3408-3414.
4. Valyaev, D. A. A Direct, Modular, and Efficient Construction of the P—C—P Structural Motif through Coupling of Manganese Carbyne Complexes with Phosphines / D. A. Valyaev, S. Bastin, **K. I. Utegenov**, N. Lugan, G. Lavigne, N. A. Ustynyuk // *Chem. Eur. J.* – 2014. – Vol. 20. – No. 8. – P. 2175-2178.
5. **Utegenov, K. I.** Reactions of manganese and rhenium vinylidene complexes with hydrophosphoryl compounds / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, A. M. Mazhuga, O. S. Chudin, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, E. I. Goryunov, N. A. Ustynyuk // *Organometallics.* – 2016. – Vol. 35. – No. 23. – P. 3903-3913.
6. **Utegenov, K. I.** Adducts of Mn and Re vinylidenes with P–OR nucleophiles: Hydrolysis rather than the intramolecular Michaelis–Arbuzov rearrangement / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, O. S. Chudin, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, O. V. Semeikin, N. A. Shteltser, N. A. Ustynyuk // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – Vol. 867. – P. 113-124.
7. Valyaev, D. A. Dual reactivity pattern of Mn(I) carbyne complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CR}$ (R = Ar, Alk) vs. dppm: Subtle balance between double intramolecular nucleophilic addition and nucleophilic addition followed by migratory CO insertion / D.

A. Valyaev, **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, J. Willot, N. A. Ustynyuk, N. Lugan // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – Vol. 867. – P. 353-358.

8. **Utegenov, K. I.** New catalysts for the electrochemical reduction of proton / **K. I. Utegenov**, T. T. Amatov, D. A. Valyaev, A. Sournia-Saquet, O. V. Semeikin, N. A. Ustynyuk // *INEOS Open.* – 2025. – Vol. 8. – No. 1-3. – P. 96-97.

Тезисы докладов:

1. Krivykh, V. V. New reactions of Mn and Re vinylidene and allenylidene complexes. Unusually stable 17-e manganese complexes / V. V. Krivykh, **K. I. Utegenov**, E. S. Taits, N. A. Ustynyuk // International conference on organometallic and coordination Chemistry: Book of Abstracts, Nizhny Novgorod, Russia, September 2-8, 2008. – P. O27.

2. **Утегенов, К. И.** Фосфониоалленовые и винилфосфониокарбеновые комплексы марганца / **К. И. Утегенов**, В. В. Кривых, Д. А. Валяев, Н. А. Устынюк // Всероссийская конференция «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений» (к 110-летию со дня рождения академика А.Н.Несмеянова): Сборник тезисов, Москва, Россия, 28 сентября – 2 октября 2009 г. – С. С56.

3. Ustynyuk, N. Protonation of zwitter-ionic manganese and rhenium phosphoniostyryl complexes: experimental and DFT study / N. Ustynyuk, V. Krivykh, D. Valyaev, **K. Utegenov**, A. Mazhuga, E. Taits // 19th EuCheMS conference on organometallic chemistry (XIX EuCOMC): Book of Abstracts, Toulouse, France, July 3-7, 2011. – P. P274.

4. Valyaev, D. A. Manganese alpha-P-substituted Fischer carbenes as potential synthons in organophosphorus chemistry / D. A. Valyaev D.A., **K. I. Utegenov**, N. Lugan, G. Lavigne, N. A. Ustynyuk // International symposium “Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis” dedicated to the 90-th anniversary of academician Mark Vol'Pin: Book of Abstracts, Moscow, Russia June 3-7, 2013. – P. O33.

5. **Utegenov, K. I.** Rearrangements of manganese phosphonio-substituted carbenes into olefin and allene complexes / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, M. G. Ezernitskaya,

N. A. Ustynyuk // International symposium “Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis” dedicated to the 90-th anniversary of academician Mark Vol'Pin: Book of Abstracts, Moscow, Russia, June 3-7, 2013. – P. P95.

6. **Utegenov, K. I.** Reactions of manganese and rhenium vinylidene complexes with hydrophosphoryl compounds / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, O. S. Chudin, A. F. Smol'yakov, A. M. Mazhuga, E. I. Goryunov, N. A. Ustynyuk // International conference "The Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2014" (devoted to the 60th anniversary of INEOS RAS): Book of Abstracts, Moscow, Russia, September 8-10, 2014. – P. P214.

7. **Utegenov, K. I.** New catalysts for the electrochemical reduction of proton / **K. I. Utegenov**, T. T. Amatov, D. A. Valyaev, O. V. Semeikin, N. A. Ustynyuk // The international conference “Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers – 2024”: Book of Abstracts, Moscow, Russia, November 18-22, 2024. – P. 198.

8. **Utegenov, K. I.** Phosphinoketene complexes of manganese and rhenium / **K. I. Utegenov**, E. S. Taits, V. V. Krivykh, N. A. Ustynyuk // The international conference “Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers – 2024”: Book of Abstracts, Moscow, Russia, November 18-22, 2024. – P. 169.