



МАРГАНЕЦОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Авторы: А. Б. Колдобский

МАРГАНЕЦОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, металлоорганич. соединения, в которых атом марганца непосредственно связан с атомом углерода. Подразделяются на соединения с σ -связью Mn-C и π -комплексы Mn с органич. ненасыщенными молекулами. Различают М. с., не содержащие карбонильных лигандов CO , и производные декакарбонилдимарганца $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

К М. с., не содержащим карбонильных лигандов, относятся σ -соединения состава R_2Mn (где R – алкил, арил, алкинил), а также π -комплексы с циклопентадиенильными [напр., бис(η -циклопентадиенил)марганец $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$], ареновыми [напр., (η -циклопентадиенил)(η -бензол)марганец $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)$] и др. ненасыщенными лигандами. Алкильные и арильные соединения получают действием литийорганич. соединений на галогениды Mn ; алкильные соединения, напр. ацетиленид $\text{Mn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2\cdot 4\text{NH}_3$, – из ацетиленидов щелочных металлов и $\text{Mn}(\text{SCN})_2$; $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ – при обработке раствора хлорида Mn циклопентадиенилнатрием NaC_5H_5 ; π -ареновые комплексы – по реакции $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}$ с ареном в присутствии AlBr_3 и др. способами.

Большинство карбонилсодержащих М. с. является производными декакарбонилдимарганца $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Получают $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ взаимодействием ацетата Mn с оксидом углерода в присутствии $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Связь Mn-Mn в $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ разрывается под действием амальгамы Na с образованием $\text{NaMn}(\text{CO})_5$, который вступает в разл. реакции: с ацил-, алкил- и арилгалогенидами даёт σ -производные $\text{RMn}(\text{CO})_5$, где R – ацил, алкил, арил; с галогенидами переходных металлов (Fe , Re , Mo , W , Co) образует соединения со связями Mn –металл, напр. $(\text{CO})_5\text{MnRe}(\text{CO})_5$; с диалкилхлорборанами – соединения с σ -связью Mn-B , напр. $\text{R}_2\text{BMn}(\text{CO})_5$, где R – алкил (известны также М. с., содержащие σ -связь Mn-Ga , Mn-In , Mn-Tl); с органогалогенидами элементов подгруппы кремния – М. с. с σ -связями Mn-Si , Mn-Ge , Mn-Sn , Mn-Pb .

Восстановлением $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ водородом в присутствии CO получают гидрид $\text{HMn}(\text{CO})_5$, присоединение которого по кратным углерод-углеродным связям является важным методом получения пентакарбонильных производных Mn с σ -связями Mn-C , например $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$. Некоторые М. с. с σ -связями Mn-C , напр. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$, получают действием литий- или магнийорганических соединений на $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$. Карбеновые карбонилсодержащие комплексы Mn , напр. $(\text{CO})_9\text{Mn}_2=\text{C}(\text{R})\text{OCH}_3$ (R – алкил, арил), – действием литийорганич. соединений на $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ с последующим алкилированием. Карбонильные группы в $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{NaMn}(\text{CO})_5$, $\text{HMn}(\text{CO})_5$ и в пентакарбонилмарганецгалогенидах при нагревании и УФ-облучении замещаются на π -донорные лиганды, такие как изонитрилы, фосфины, арсины и стибины.

Одно из наиболее изученных карбонилсодержащих М. с. – трикарбонил(η -циклопентадиенил)марганец $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)$ (циклопентадиенилмарганецтрикарбонил, ЦТМ, цимантрен) – получают обычно

карбонилированием $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ при высокой темп-ре и давлении или взаимодействием $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ с NaC_5H_5 при комнатной темп-ре. ЦТМ – жёлтое кристаллич. вещество $t_{\text{пл}} 77^\circ\text{C}$, диамагнитно, медленно разлагается на свету. Для ЦТМ характерны реакции замещения в циклопентадиенильном кольце – ацилирование, хлорметилирование, сульфирование и др.; из продуктов прямого замещения получают многочисленные производные ЦТМ. ЦТМ и его гомолог трикарбонил(η -метилциклопентадиенил)марганец (МЦТМ) используют как эффективные и менее токсичные, чем тетраэтилсвинец, антидетонационные присадки к бензинам, а также в качестве инициаторов полимеризации метилметакрилата; добавление МЦТМ в высокосернистые котельные топлива понижает концентрацию SO_3 в продуктах сгорания.

Литература

Лит.: Методы элементоорганической химии / Под ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова. М., 1974. Кн. 2; Organometallics in synthesis: a manual / Ed. M. Schlosser. Chichester; N. Y., 1994; Comprehensive organometallic chemistry. III / Ed. R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos. Oxf., 2007. Vol. 5.

Processing math: 0%