

Реакции диазоалканов с комплексами переходных металлов

М.Путала, Д.А.Леменовский

Университет им. Я.Коменского

Словакия, 84215 Братислава, Млинская долина

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

119899 Москва, Воробьевы горы, факс (095) 939–5546

Приведены результаты исследований взаимодействия диазоалканов с комплексами переходных металлов и прослежены последовательные превращения образующихся диазоалкановых комплексов. Осуществлена классификация реакций по предлагаемому механизму и структуре полученных продуктов. Приведены основные структурные параметры диазолигандов.

Библиография — 145 ссылок.

Оглавление

I. Введение	207
II. Комплексы с координацией лиганда через атом азота	208
III. Комплексы с координацией лиганда через атом углерода	217
IV. Превращения диазоалкановых комплексов	220
V. Заключение	225

I. Введение

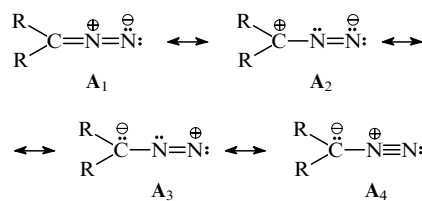
Реакции диазоалканов с комплексами переходных металлов стали в последние 20 лет предметом интенсивного изучения. Продукты этих реакций важны как в теоретическом (например, координированные с металлом диазоалканы являются возможными интермедиатами процесса внедрения молекулярного азота в органические соединения^{1,2}), так и в синтетическом плане (реакции с диазоалканами — самый удобный метод синтеза мостиковых карбеновых комплексов переходных металлов^{3,4}).

Вообще говоря, реакциям диазоалканов с комплексами переходных металлов посвящено несколько обзорных статей.^{5–8} В данном обзоре сделана попытка классифицировать имеющиеся данные по типу реакций или структуре образующихся комплексов, рассматриваются, в основном, взаимодействия диазоалканов с моно- и биметаллическими комплексами переходных металлов, реакции же многоядерных (трех и более) комплексов приведены только в том случае, если они по механизму или по структуре образующихся комплексов сильно напоминают реакции моно- и биядерных комплексов.

Необходимо отметить, что систематический подход к рассмотрению механизмов протекающих процессов затруднен, так как имеющиеся в литературе сведения о них обычно

ограничиваются описанием строения полученных комплексов. Следует также помнить, что сведения о строении комплексов часто бывают ненадежны, если они основаны только на данных отдельных спектральных методов, а не на результатах РСА.

Электронное строение диазоалканов может быть выражено следующими каноническими структурами:^{3,6}



Исходя из этих структур, можно предположить, что диазоалканы будут вступать в реакции (в том числе и с комплексами переходных металлов) в качестве 1,3-диполей (A₂, A₃), N- (A₁, A₂) или C-нуклеофилов (A₃, A₄). Кроме того, учитывая ненасыщенный характер диазоалканов, можно также ожидать образования комплексов π-типа.

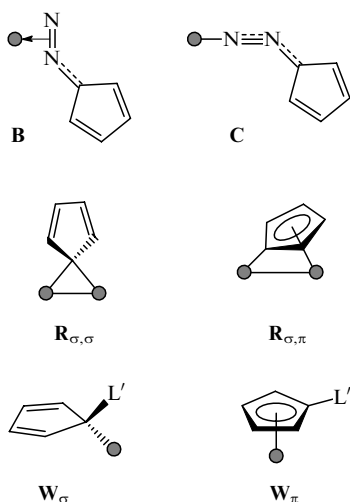
Естественно, результат взаимодействия комплексов переходных металлов с диазоалканами зависит от характера и реакционных возможностей комплексов. На рисунке приведены основные структурные типы полученных в результате такого взаимодействия продуктов.

Необходимо отметить, что в одной реакции многократно наблюдалось одновременное образование нескольких комплексов разного типа. Кроме того, один и тот же исходный комплекс может давать с разными диазоалканами разные продукты, и, наоборот, один и тот же диазоалкан может образовывать с разными комплексами продукты совершенно различного типа. Например, при взаимодействии различно замещенных диазоциклопентадиенов с соединениями переходных металлов получено шесть типов комплексов:

М.Путала. Кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры органической химии Университета им. Я.Коменского. Исследования в области металлоорганических соединений.

Д.А.Леменовский. Профессор, доктор химических наук, заместитель заведующего лабораторией физической органической химии МГУ. Работы в области моно- и полиядерных органических комплексов соединений переходных металлов: синтез, строение и свойства.

Дата поступления 15 февраля 1993 г.

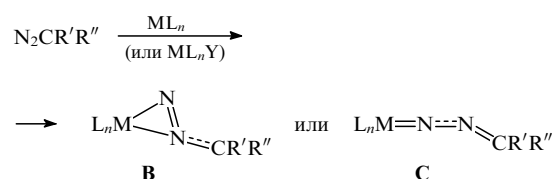


Из разнообразия получаемых продуктов следует, что классификация реакций диазоалканов с комплексами переходных металлов — задача не тривиальная. Нами проведена классификация реакций по строению полученных продуктов, при этом по возможности учитывался предполагаемый механизм реакции и тип комплекса, вступающего в реакцию.

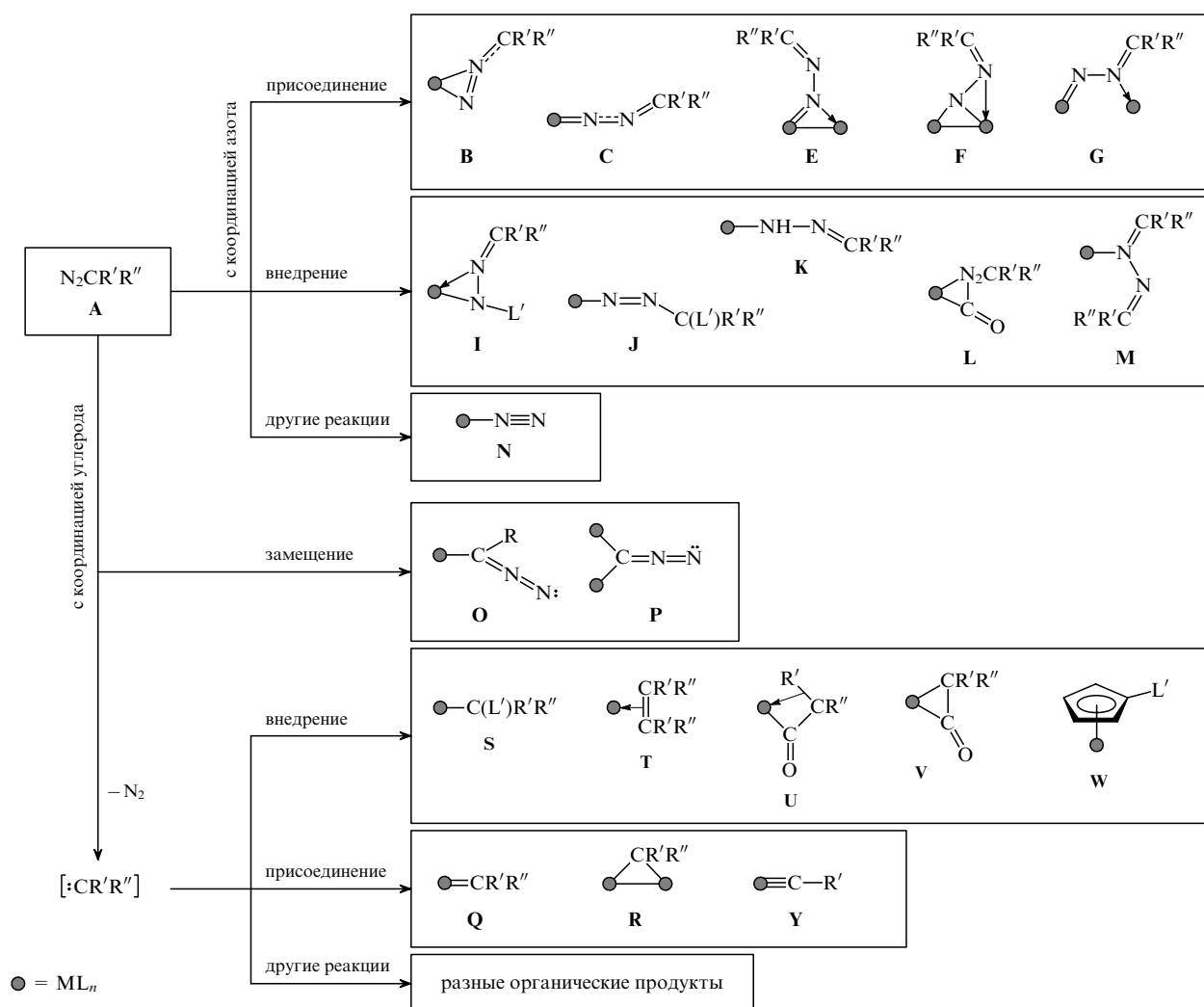
II. Комплексы с координацией лиганда через атом азота

1. Реакции присоединения с образованием η^1 -N- и η^2 -N,N'-диазоалкановых комплексов

Координационно ненасыщенные комплексы переходных металлов (ML_n)^{9–19} или их предшественники (ML_nY), содержащие легко уходящие лиганды Y, такие как водород,^{20–23} азот,^{24–29} монооксид углерода,^{30–32} фосфин,^{31–33} тетрагидрофуран,^{34–36} алкен,^{9, 10, 29, 32, 37} могут вступать в реакции окислительного присоединения (или лигандного обмена), приводя к образованию η^2 -N,N'- (B) или η^1 -N-диазоалкановых (C) комплексов.

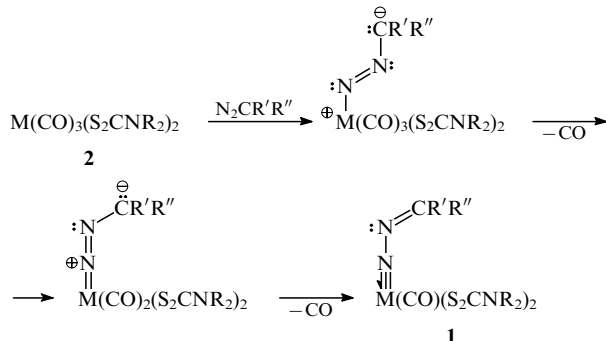


Y = H₂, N₂, CO, PR₃, THF, алкен

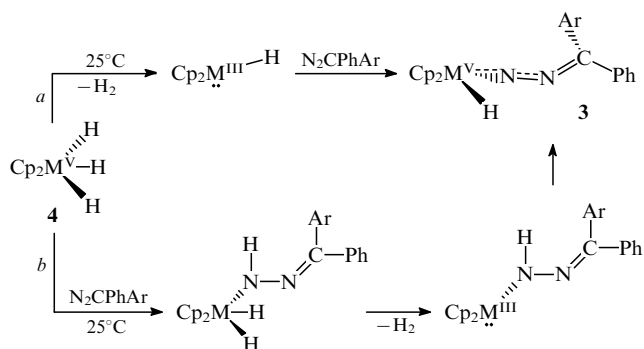


При избытке диазоалкана отщепление фосфинового лиганда может сопровождаться образованием фосфина $R_3PN_2CR'R''$ (см.³²).

Механизм замены лиганда Y может быть как ассоциативный, так и диссоциативный — в зависимости от координационных возможностей атома металла и способности других лигандов менять величину своей электронодонорности. Так, предполагается,¹⁷ что молибденовые и вольфрамовые комплексы типа $M(CO)(S_2CNR_2)_2(\eta^1-N_2CR'R'')$ ($M = Mo, W$) (1) образуются из $M(CO)_2(S_2CNR_2)_2$ (2) и $N_2CR'R''$ в несколько стадий, в которых диазоалкан $N_2CR'R''$ является последовательно 0-, 2- и 4-электронодонорным лигандом (процесс сопровождается постадийным отщеплением двух молекул CO):



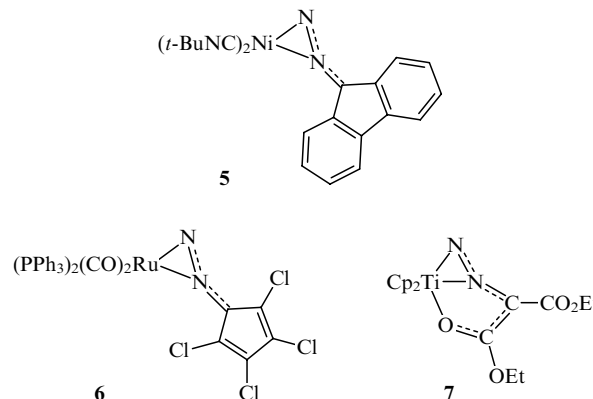
Для реакции образования диарилдiazометановых комплексов ниобо- и танталоцена $Cp_2M(H)(N_2CPh_2)$ ($M = Nb, Ta$) (3)^{21, 22} взаимодействием соответствующего металлоцентригидрида 4 с диазоалканом предложена схема, отличающаяся от общей схемы образования η^1-N -диазоалкановых комплексов. Поскольку скорость элиминирования водорода из Cp_2MH_3 (путь а) заметно ниже скорости образования 3, более вероятен путь б, включающий внедрение диазоалкана по связи $M-H$ и только затем элиминирование водорода.



В первых статьях^{9, 10, 24} (до 1975 г.), в которых сообщалось о синтезе стабильных монометаллических диазоалкановых комплексов, вопрос о типе координации диазоалкана обычно оставался открытым. Высказанное в 1966 г. предположение³⁸ о координации дифенилдiazометана с (1,5,9-циклододекатриен)никелем исключительно через атом С в свете современных знаний вряд ли можно считать реальным.

Результаты рентгеноструктурных исследований комплексов $Ni(CNBu-t)_2(N_2Fld)$ (N_2Fld — 9-дифлуорен) (5)¹⁴ и $Ru(CO)_2(PPh_3)_2(N_2C_5Cl_4)$ (6)¹¹ свидетельствуют, что в обоих комплексах имеет место η^2-N, N' -координация диазоалканов (тип (В)). Указанные комплексы с η^2-N, N' -координацией диазоалкана рассматриваются как комплексы π -типа. Аналогичный тип координации рентгеноструктурно доказан также для комплекса $Cp_2Ti[\eta^3-N, N', O-N_2C(CO_2Et)_2]$ (7)¹², в котором атом металла дополнительно координирован атомом кислорода карбоксильной группы. В этих комплексах было обнаружено смещение полосы колебания ν_{CNN} от 2050–2150 в свободных диазоалканах до 1400–1600 cm^{-1} в

комплексах. На этом основании было предположено, что такого рода координация диазоалкана имеет место и во многих других комплексах, в частности в $Cp_2V(N_2CR_2)$ ($R = Ph, CO_2Et$),^{12, 13} $Cp_2M(H)(N_2CPh_2)$ ($M = Nb, Ta$) (3),²⁰ $Cp_2Mo(N_2Fld)$ (см.²³), и в некоторых комплексах типа $L_2M(N_2CR_2)$ ($L = CNBu-t, PR_3$; $M = Ni, Pd$; $CR_2 = CPh_2, C(CN)_2, Fld, C_5X_4$; $X = H, Cl, Br$).^{9–11, 14}

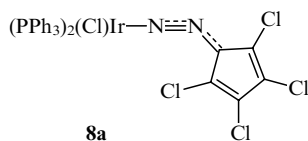


Позже были получены комплексы с η^1-N -координацией диазоалканового лиганда — например, $IrCl(N_2C_5Cl_4)(PPh_3)_2$ (8a).³³ Тогда же было высказано предположение,¹¹ что η^2-N, N' -координация диазоалкана более вероятна в тех случаях, когда усилен электроноакцепторный характер неконцевого атома азота под влиянием электронодефицитных CR_2 -групп диазоалкана и когда d -орбитали переходного металла более заполнены.

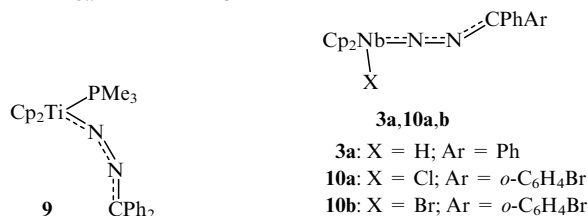
Сейчас уже имеются достаточно многочисленные сведения о комплексах, для которых с большой вероятностью предложена или надежно установлена η^1-N -координация диазоалкана:

$MCIL_2(N_2CR'R'')$	$Cp_2Ti(PMe_3)(N_2CPh_2)$ (см. ³¹)
8	9
$Cp_2M(X)(N_2CPhAr)$ (см. ^{21, 22, 39})	$M = Nb, Ta$; $X = H, Cl, Br$
3, 10	
$M(CO)(S_2CNR_2)_2(N_2CR'R'')$ (см. ^{15, 30})	$M = Mo, W$
1	
$MX_2(N_2CR'R'')L(PMe_2Ph)_2$ (см. ^{40, 41})	$M = Mo, W$; $X = Hal, OR$; $L = PMe_2Ph, \pi$ -лиганды
11	
$[MX(N_2CR'R'')(dppe)_2]^+ Y^-$ (см. ^{42–48})	
12	
$M = Mo, W$; $X = Hal$; $dppe = PPh_2(CH_2)_2PPh_2$; $Y = Br, BF_4, PF_6$	
$X_2W(\mu-CSiMe_3)_2WX_2(N_2CPh_2)$ (см. ¹⁶)	$X = CH_2SiMe_3, OPr-i$
13	
$Mo(OBu-t)_4(N_2CAR_2)$ (см. ¹⁸)	
14	
$Cp'Mn(CO)_2[N_2C(CO_2R')_2]$ (см. ^{34, 35})	$Cp' = C_5H_5, C_5H_4Me$
15	
$MCl_{3-x}H_xL_2(N_2CR'R'')$ (см. ^{26, 27, 29, 37})	$M = Ir, Rh$; $x = 1, 2$; $L = CO, PR_3$

Причем было обнаружено, что у этих комплексов полоса поглощения колебания ν_{CNN} находится в том же диапазоне, что и у комплексов с η^2 - N,N' -типом координации диазоалкана, т.е. в области 1400–1600 см^{-1} .

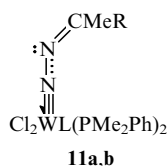


8a

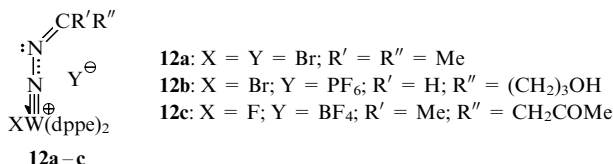


3a, 10a, b

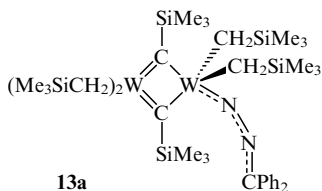
3a: X = H; Ar = Ph
10a: X = Cl; Ar = *o*-C₆H₄Br
10b: X = Br; Ar = *o*-C₆H₄Br



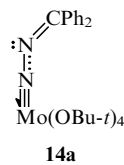
11a: L = *p*-MeC₆H₄CHO; R = Ph
11b: L = C₂H₄; R = Me



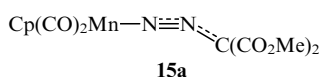
12a-c



13a

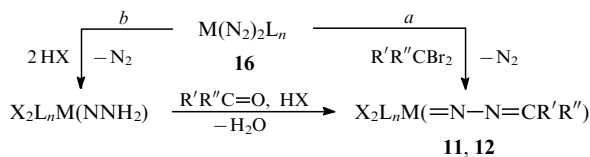


14a



15a

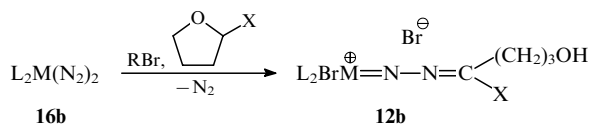
Кроме реакций присоединения диазоалканов к координационно ненасыщенным комплексом или замены диазоалканом другого лиганда были найдены и другие методы синтеза η^1 - N -диазоалкановых комплексов. Из комплексов молибдена и вольфрама, содержащих координированный молекулярный азот $M(N_2)_2L_n$ (**16**), двумя путями были получены диазоалкановые комплексы **11** и **12**: а) взаимодействием с геминальными дибромидами ^{46–48}; б) протонированием азота с образованием гидразинатных(2–) комплексов и их последующей конденсацией с альдегидами или с метилкетонами. ^{40–46}



11, 12

M = Mo, W;
X = F, Cl, Br, I, BF₄, PF₆;
L = PMe₂Ph, dppe;
R' = H, Me; R'' = H, R, COR, Ar

Вольфрамовый комплекс диазобутанола **12b** и родственные ему комплексы $[MBr(N_2C(X)CH_2CH_2CH_2OH)(dppe)_2]^+$ (M = Mo, W; X = H, Me) ^{48–50} были получены реакцией $M(N_2)_2(dppe)_2$ (**16b**) с 2-*X*-замещенным ТГФ в присутствии алкилбромидов.

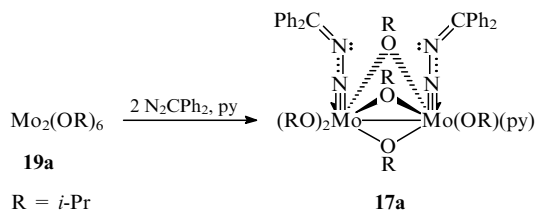


16b

12b

M = Mo, W; L = dppe; R = Alk; X = H, Me

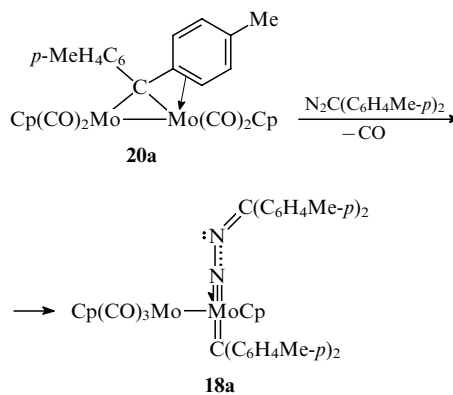
Молибденовые комплексы $Mo(OBu-t)_4(N_2CAR_2)$ (**14**), ¹⁸ $(RO)_2(N_2CAR_2)Mo(\mu-OR)_3Mo(OR)(N_2CAR_2)(py)$, где R = *Pr*-*i*, *CH*₂Bu-*t* (**17**), ^{18, 51} $Cp(CO)_3MoMoCp(CAR_2)(N_2CAR_2)$ (**18**) ^{52, 53} с η^1 - N -координацией диазоалкана были получены из комплексов $Mo_2(OR)_6$ (**19**) и $Cp(CO)_2Mo(\mu-CAR_2)Mo(CO)_2Cp$ (**20**). Присоединение молекулы диазоалкана происходит за счет преобразования координационной сферы в исходных комплексах, например:



19a

17a

R = *i*-Pr



20a

18a

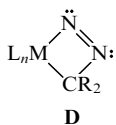
Диазоалканы в комплексах с η^1 - N -координацией формально можно рассматривать как нейтральные диазоалкановые или нитреновые лиганды, или как гидразонатные(2–) лиганды. Но характер связей в них, особенно связей N–N, отличается от таковых в гидразонах. Длина связи N–N в этих комплексах близка к двойной, а угол M–N–N стремится к 180°. Основные структурные параметры диазоалкановых и родственных им комплексов приведены в табл. 1, а средние длины связей C–C и C–N в органических молекулах приведены для сравнения в табл. 2. Исходя из структурных данных диазоалкановых комплексов можно предположить *sp*-гибридизацию концевой атома азота. Длина связи M–N также близка к двойной, поэтому диазоалкановый лиганд в зависимости от координационных возможностей атома металла можно считать как двух- (в комплексах **3**, **8**, **9**, **10**, **15**), так и четырехэлектродонорным (в комплексах **11–14**, **17**, **18**).

Таблица 1. Структурные параметры η^1 -N- и η^2 -N,N'-диазоалкановых и родственных им комплексов

№	Комплекс	Длины связей, Å		Валентные углы, град		Ссылки
		N—N'	N'—C	M—N—N'	N—N'—C	
	Свободный N ₂ CH ₂	1.12	1.32	—	180	54
В. Комплексы с η^2-N,N'-координацией						
5	Ni(CNBu- <i>t</i>) ₂ (N ₂ Fld)	1.25	1.34	69	134	14
6	Ru(CO) ₂ (N ₂ C ₅ Cl ₄)(PPh ₃) ₂	1.22	1.37	70	132	11
7	Cp ₂ Ti[N ₂ C(CO ₂ Et) ₂]	1.21	1.37	84	147	12
—	CpTiCl ₂ (N ₂ Ph)	1.22	—	71	126	55
С. Комплексы с η^1-N-координацией						
9	Cp ₂ Ti(PMe ₃)(N ₂ CPh ₂)	1.26	1.31	157	126	31
3a	Cp ₂ Nb(H)(N ₂ CPh ₂)	1.29	1.31	171	124	21
10a	Cp ₂ Nb(Cl)[N ₂ C(Ph)(<i>o</i> -C ₆ H ₄ Br)]	1.29	1.30	169	126	22
10b	Cp ₂ Nb(Br)[N ₂ C(Ph)(<i>o</i> -C ₆ H ₄ Br)] ^a	1.20	1.31	159	126	39
		1.35	1.34	171	121	
11a	WCl ₂ (N ₂ CMePh)(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ CHO)(PMe ₂ Ph) ₂	1.29	1.27	166	121	56
11b	WCl ₂ (N ₂ CMe ₂)C ₂ H ₄ (PMe ₂ Ph) ₂	1.34	1.29	167	117	56
12a	[WBr(N ₂ CMe ₂)(dppe) ₂ Br]	1.34	1.28	171	124	57
12b	[WBr(N ₂ CH(CH ₂) ₃ OH)(dppe) ₂]PF ₆	1.31	1.29	172	116	49
12c	[WF(N ₂ C(Me)CH ₂ COMe)(dppe) ₂]BF ₄	1.32	1.30	174	125	44
13a	(RCH ₂) ₂ W(μ-CR) ₂ W(CH ₂ R) ₂ (N ₂ CPh ₂)	1.36	1.29	158	123	16
	R = SiMe ₃					
14a	Mo(OBu- <i>t</i>) ₄ (N ₂ CPh ₂)	1.31	1.31	168	122	18
17a	(RO) ₂ (N ₂ CPh ₂) ₂ Mo(μ-OR) ₃ Mo(OR)(N ₂ CPh ₂)(py)	1.32	1.28	164	124	18
	R = <i>i</i> -Pr	1.30	1.31	153	122	
17a	(RO) ₂ (N ₂ CPh ₂) ₂ Mo(μ-OR) ₃ Mo(OR)(N ₂ CPh ₂)(py)	1.30	1.30	164	124	51
	R = <i>i</i> -Pr	1.30	1.31	155	122	
18a	Cp(CO) ₃ Mo—MoCp(CAr ₂)(N ₂ CAr ₂)	1.32	1.32	175	121	52, 53
	Ar = C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>					
15a	CpMn(CO) ₂ [N ₂ C(CO ₂ Me) ₂]	1.17	1.35	177	151	34
8a	IrCl(N ₂ C ₅ Cl ₄)(PPh ₃) ₂	1.17	1.35	175	141	33
—	<i>trans</i> -WI(NNSiMe ₃)(PMe ₂ Ph) ₄	1.24	—	168	152	58
—	<i>mer</i> -WI ₂ (NNHSiMe ₃)(PMe ₂ Ph) ₃	1.32	—	171	127	58
—	<i>mer</i> -WI ₂ (NNSiMe ₂ CH ₂ CH ₂ SiMe ₂)(PMe ₂ Ph) ₃	1.36	—	173	120	59
					126	

^a Две независимые молекулы в элементарной ячейке комплекса.

Образование металлоциклобутановых комплексов типа **D** с 1,3-*N*,*C*-координацией диазоалкана предполагалось только в качестве интермедиатов при каталитическом разложении диазоалканов, приводящем к карбенам и соответственно к продуктам реакций карбенов.

Таблица 2. Средние длины связей N—N и N—C (Å) в органических соединениях^{60–62}

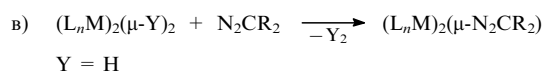
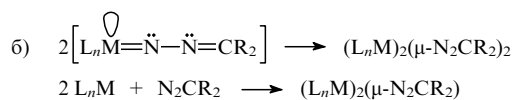
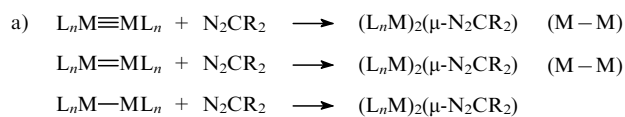
Связь	Простая	Простая ^a	Двойная	Тройная
N—N	1.40–1.45	1.37	1.22–1.25	1.12
C—N	1.47–1.49	1.33–1.35	1.28–1.33	1.14

^a Длина простой связи, сопряженной с двойной связью.

2. Реакции присоединения (внедрения) с образованием мостиковых диазоалкановых комплексов

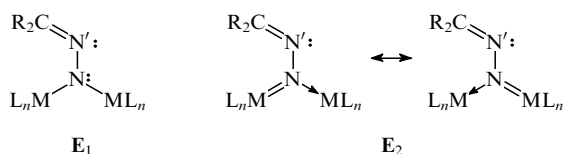
Мостиковые диазоалкановые комплексы получены несколькими путями: а) присоединением (внедрением) к кратным (Mo≡Mo, W≡W (см.^{63–69}) и Os=Os (см.⁷⁰)) или простым (Zr—Zr (см.⁷¹), Ru—Ru (см.⁷²)) связям металл—металл;

б) димеризацией координационно ненасыщенных металлических комплексов (Ti (см.^{19, 36}), Zr (см.¹⁷), Nb (см.^{73, 74}), Mn, Co (см.⁷⁵)); в) замещением других мостиковых лигандов (Rh)⁷⁶:

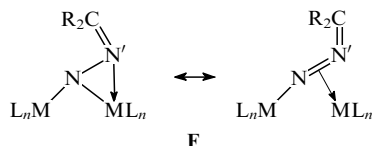


Можно предложить как минимум четыре типа координации мостиковых диазоалканов к биметаллическому центру (независимо от того, сохраняется ли при этом прямое валентное взаимодействие металл—металл):⁷

а) симметричный мостик с координацией только концевых атомов азота — с μ - η^1 : η^1 -*N*-координацией диазоалкана, причем диазоалкановый лиганд может выступать как двух- (**E**₁) и как четырехэлектродонорный (**E**₂) лиганд.

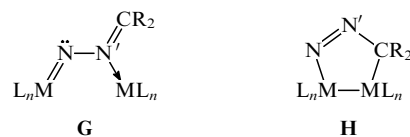


б) несимметричный мостик с дополнительной координацией неконцевого атома N' с одним атомом металла (тип **F**) — с $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-}N,N,N'$ - или $\mu\text{-}\sigma,\pi$ -координацией диазоалкана.

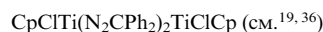


в) мостик, где каждый атом азота координирован только с одним, но своим атомом металла — с $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}N,N'$ -координацией диазоалкана (тип **G**).

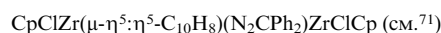
г) мостик, концевой атом азота которого координирован с одним, а атом углерода со вторым атомом металла — с $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}N,C$ -координацией диазоалкана (тип **H**).



В биметаллических комплексах чаще встречается несимметричная координация диазоалкана типа **F**. Такая координация установлена (или предложена) для следующих комплексов:



21



22

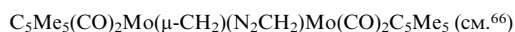
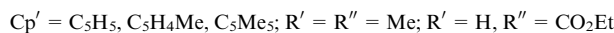
Таблица 3. Избранные структурные параметры диазоалкановых и родственных им комплексов

№	Комплекс	Длины связей, Å		Валентные углы, град			Ссылки
		N—N'	N'—C	M—N—M'	M—N—N' (M'—N—N')	N—N'—C	
Комплексы с $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}N$ -координацией							
25a	$\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{N}_2\text{CHPh})(\text{N}_2\text{CHPh})\text{ZrCp}'_2$ Cp' = C ₅ H ₄ Me	1.36	1.29	100	121 (140)	120	17
26	$[\text{CpNb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})=\text{N}_2)]_2$	1.34	1.31	93	127 (140)	118	73
27a	$(t\text{-BuO})_3\text{W}(\text{N}_2\text{CAr}_2)_2\text{W}(\text{OBu-}t)_3$ Ar = <i>p</i> -C ₆ H ₄ Me	1.41	1.26	см. ^a	см. ^a	137	18
28a	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-CO})(\text{N}_2\text{CPh}_2)\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}$	1.35	1.28	97	130 (128)	122	65
	$\text{CpClTi}(\text{N}_2\text{Ph}_2)(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{TiClCp}$	1.39	1.47 1.47	95	81	см. ^a	78
Комплекс с $\mu_3\text{-}N$ -координацией							
	$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{CPh}_2)$	1.40	1.26	см. ^a	см. ^a	см. ^a	80
Комплекс с $\mu_4\text{-}N$ -координацией							
	$\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\mu\text{-PPh}_2)$	1.40	1.30	см. ^a	см. ^a	см. ^a	72
Комплексы с $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-}N,N,N'$ -координацией							
21	$\text{CpClTi}(\text{N}_2\text{CPh}_2)_2\text{TiClCp}$	1.33	1.30	94	78 (154)	см. ^a	19
		1.34	1.31	95	78 (157)		
22	$\text{CpClZr}(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{N}_2\text{CPh}_2)\text{ZrClCp}$	1.34	1.31	131	74 (152)	129	71
23a	$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}'(\mu\text{-CO})(\text{N}_2\text{CMe}_2)\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}^*$ Cp* = C ₅ Me ₅	1.37	1.30	92	71 (113)	133	63
23b	$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}'(\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et})\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}^*$ Cp* = C ₅ Me ₅	1.34	1.29	97	128 (130)	122	65
25a	$\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{N}_2\text{CHPh})(\text{N}_2\text{CHPh})\text{ZrCp}'_2$ Cp' = C ₅ H ₄ Me	1.32	1.29	101	74 (174)	124	17
—	$\text{CpClTi}(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\text{N}_2\text{Ph}_2)\text{TiClCp}$	1.38	1.43 1.43	94	128 (138)	см. ^a	78
Комплексы с $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-}N,N',O$ -координацией							
29a	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{N}_2\text{CPh})\text{C}(\text{O})\text{Ph})\text{Mo}'(\text{CO})_2\text{Cp}$	1.26	1.44	см. ^a	174	см. ^a	64
29b	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{Mo}'(\text{CO})_2\text{Cp}$	1.24	1.42	см. ^a	см. ^a	122	65

^a Значение данного параметра не приведено.

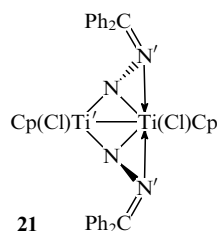


23

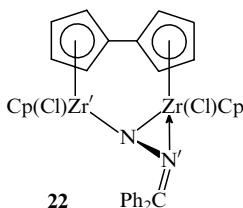


24

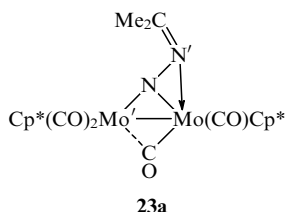
Обнаружено (табл. 3), что связь N—N' в них имеет промежуточный характер между двойной и простой, а связь N'—C очень близка к двойной.



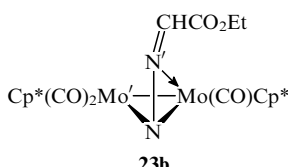
21



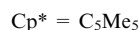
22



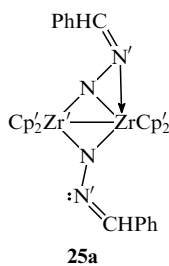
23a



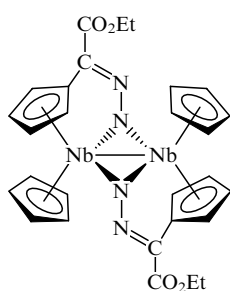
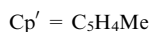
23b



При димеризации генерированных координационно ненасыщенных комплексов $[\text{Cp}'_2\text{Zr}=\text{NN}=\text{CHAr}]$ получены интересные комплексы $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2\text{CHAr})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-N,N,N',N'-N}_2\text{CHAr})\text{ZrCp}'_2$ (**25**) ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$),^{17, 76} в которых установлены симметричная (**E**) и несимметричная (**F**) координации диазоалкана. Синтезированы и схожие с **25** дифенилгидразинатные(2-) комплексы титана и циркония $\text{CrXM}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2\text{CPh}_2)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-N,N,N',N'-N}_2\text{CPh}_2)\text{MXCp}$ ($\text{M} = \text{Ti}; \text{X} = \text{Cl}; \text{M} = \text{Zr}; \text{X} = \text{Cp}$).^{76, 77}



25a



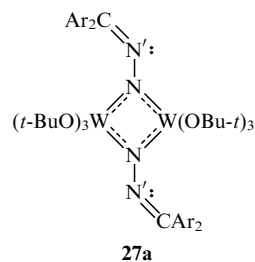
26

При взаимодействии комплекса Cp_2NbH_3 (**4a**) с диазоацетатом получен уникальный биметаллический комплекс $[\text{CpNb-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})=\text{N-}\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2]\text{2}$ (**26**),⁷³ содержащий диазоалкановый лиганд, координированный с атомами металла и одновременно связанный с одним из лигандов. Замещение Cp-лиганда в металлоценовых комплексах ранних переходных металлов встречается крайне редко. Было предположено, что процесс образования комплекса **26** также включает стадию димеризации координационно ненасыщенных монометаллических интермедиатов (см. гл. IV.1).

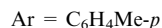
Мостиковый комплекс диазоалкана $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\mu\text{-N}_2\text{CPh}_2)]_2$ (см.⁷⁴) был получен из $\text{Cp}_2(\text{Br})\text{Nb}(\eta^1\text{-N-N}_2\text{CPh}_2)$ (**10c**) и нафталида натрия.

Алкоксиды молибдена типа $\text{M}_2(\text{OR})_6$ (**19**)¹⁸ при взаимодействии с диазоалканами образуют моно- и биметалли-

ческие комплексы с $\eta^1\text{-N}$ -координацией диазоалкана **17**, **18**. Алкоксиды вольфрама в этой реакции дают мостиковые комплексы $(t\text{-BuO})_3\text{W}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N-N}_2\text{CAr}_2)_2\text{W}(\text{OBu-}t)_3$ (**27**).



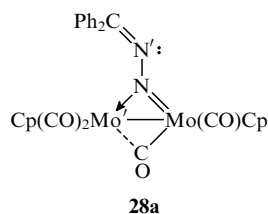
27a



Комплексы $\text{Rh}_2(\mu\text{-N}_2\text{CRCO}_2\text{Et})(\text{CO})_2(\text{dppm})_2$, где $\text{R} = \text{H}, \text{CO}_2\text{Et}$; $\text{dppm} = \text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$ (см.⁷⁶), получены заменой мостиковых гидридных атомов в $\text{Rh}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_2(\text{dppm})_2$ на диазоалкан.

В кластерах $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PhC}=\text{CPh})(\mu_2\text{-N-N}_2\text{CH}_2)$ (см.⁷⁰), $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-N-N}_2\text{CPh}_2)$ (см.⁸⁰), $\text{Co}_4(\text{CO})\text{Cp}_4(\mu_3\text{-N-N}_2\text{CPh}_2)$ (см.⁷⁵), $\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-C}\equiv\text{CPh})(\mu_4\text{-N-N}_2\text{CPh}_2)(\mu\text{-PPh}_2)$ (см.⁷²) наблюдалась координация по концевому атому азота диазоалкана (родственная типу **E**), причем связь N—N' несколько удлинена по сравнению с таковой в биметаллических комплексах типа **E** (см. табл. 3).

В биметаллических комплексах молибдена в случаях, когда группы R' и R'' в молекуле диазоалкана имеют большие размеры и могут препятствовать дополнительной координации атома N' вследствие стерических взаимодействий, обнаружена $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}$ -координация диазоалкана (тип **E**). Координация такого типа была обнаружена в комплексах $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-CO})(\text{N}_2\text{CAr}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ($\text{Ar} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$) (**28**).^{65, 66} По спектральным данным при комнатной температуре диазоалкановый мостик в **28** полностью симметричен, но рентгеноструктурное исследование комплекса **28a** показало некоторое отклонение от полной симметрии.

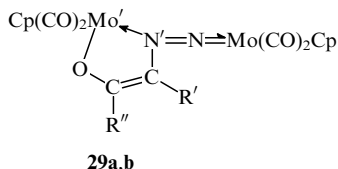


28a

Позже было показано,^{64, 65} что спектры ПМР комплексов $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-CO})(\text{N}_2\text{CR}'\text{R}'')\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}'$ (**23**) ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}, \text{C}_5\text{Me}_5; \text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}; \text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{CO}_2\text{Et}$)^{63, 65} соответствуют установленной структуре только частично. В случае диазопропанового производного ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$) на основе данных спектров ЯМР при комнатной температуре обнаружена медленная изомеризация двух структур $\text{F} \rightleftharpoons \text{E}$ (см.⁶⁴). Для производного диазоуксусного эфира **23b** ($\text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{CO}_2\text{Et}$) предполагают,⁶⁵ что при комнатной температуре устанавливается термодинамическое равновесие между комплексами, в которых атом азота N' координирован с одним или с другим атомом металла по типу **F**.

Предполагается, что мостиковые комплексы типа **E** и **F** в качестве интермедиатов образуются и при реакции диазоалканов с другими биметаллическими комплексами, содержащими кратную связь металл—металл. Например, при взаимодействии комплексов типа $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{W}]_2$ с диазоалканами при отрицательных температурах наблюдается образование комплексов **E** и **F** типов, однако выделены были только продукты их дальнейших превращений,⁸¹ аналогичные полученным при нагревании соответствующих молибденовых аналогов (см. гл. IV.1).

При взаимодействии α -диазокетонов с комплексом молибдена $\text{Cr}'(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cr}'$ (**30**) ($\text{Cr}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5$) связь $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ полностью расщепляется и образуются комплексы типа **G** с дополнительной координацией одного атома металла с атомом кислорода оксогруппы. Комплексы $\text{Cr}'(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-N,N',O-N}_2\text{C(R')=C(R'')O})\text{Mo}'(\text{CO})_2\text{Cr}'$ (**29**) ($\text{Cr}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{R}'' = \text{OEt}$; $\text{R}'\text{-R}'' = \text{C(O)CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2$) были получены таким же путем.^{64, 65, 69}



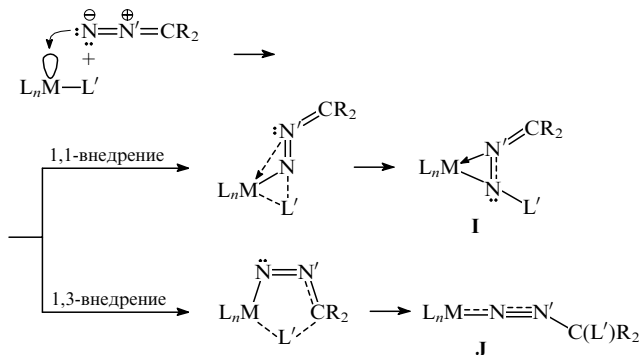
29a: $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Ph}$

29b: $\text{R}' = \text{CO}_2\text{Et}$; $\text{R}'' = \text{OEt}$

Комплексы типа **H** пока не были выделены, но предполагается, что они являются интермедиатами при образовании карбенов из диазоалканов^{3, 4, 7} при катализе биметаллическими комплексами переходных металлов.

3. Реакции внедрения по связи М—L с образованием гидразонатных, алкилдиазеновых и кетазиновых комплексов

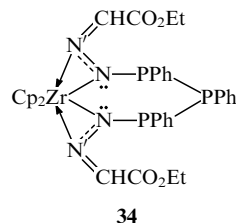
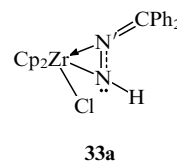
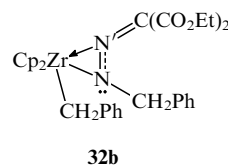
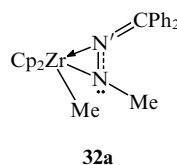
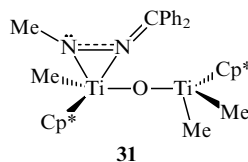
Диазоалканы способны внедряться по высокореакционноспособным связям металл—лиганд (прежде всего по связям $\text{M}-\text{H}$ и $\text{M}-\text{C}$), причем реакция может протекать как 1,1- или 1,3-внедрение диазоалкана. Так были получены $\eta^2\text{-N,N'}$ -гидразонатные (**I**) и алкилдиазеновые (**J**) комплексы.



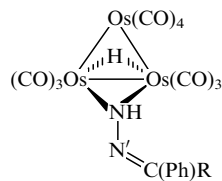
Реакции 1,1-внедрения, как правило, легче протекают в тех случаях, когда исходный металлический комплекс координационно ненасыщен и предварительная координация диазоалкана способствует его последующему внедрению. Однако продукт внедрения должен быть координационно ненасыщенным и стабилизироваться за счет дополнительной координации неконцевого атома азота (комплекс типа **I**). Неконцевой атом азота не координируется при реакции внедрения с мостиковыми комплексами **K**.

К образованию гидразонатных комплексов с $\eta^2\text{-N,N'}$ -координацией (тип **I**) приводит реакция внедрения N_2CPh_2 по связям $\text{Ti}-\text{CH}_3$ би- и трехъядерных оксидов титана $[\text{Cr}^*\text{Me}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ и $[\text{Cr}^*\text{MeTi}(\mu\text{-O})]_3$ ($\text{Cr}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$).⁸² Продуктами реакции являются следующие титановые комплексы: $\text{Cr}^*\text{Me}_2\text{Ti}(\mu\text{-O})\text{TiMe}(\eta^2\text{-N,N' -NMe -N' = CPh}_2)\text{Cr}^*$ (**31**) и $(\text{Cr}^*\text{MeTi})_2(\mu\text{-O})_3\text{Ti}(\eta^2\text{-N,N' -NMe -N' = CPh}_2)\text{Cr}^*$. Комплекс **31** способен вступать во взаимодействие со следующей молекулой N_2CPh_2 с образованием $(\mu\text{-O})[\text{TiMe}(\eta^2\text{-N,N' -NMe -N' = CPh}_2)\text{Cr}^*]_2$. Обнаружено также, что диазоалканы внедряются по связям $\text{Zr}-\text{H}$, $\text{Zr}-\text{C}$ и $\text{Zr}-\text{P}$ соответствующих производных цирконоцена. Аналогично

были получены комплексы $\text{Cp}_2\text{ZrR}(\eta^2\text{-N,N' -NRN' = CR}_2')$ (**32**) ($\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{R}' = \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Et}$),^{83, 84} $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\eta^2\text{-N,N' -NHN' = CPhAr})$ (**33**) ($\text{Ar} = \text{Ph}, o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$),⁸³⁻⁸⁵ $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\eta^2\text{-N,N' -NR'N'PPh})_2\text{PPh}]$ (**34**) ($\text{R}' = \text{CHCO}_2\text{Et}$).⁸⁶ Комплекс **33** синтезирован и в реакции Cp_2ZrCl_2 с $\text{LiHNN}=\text{CPh}_2$, хотя авторы^{17, 77} предполагали в нем только $\eta^1\text{-N}$ -координацию гидразонатного лиганда. Для комплексов **32** и **33** было показано⁸³⁻⁸⁵ образование только *экзо*-изомеров. Внедрением N_2CPh_2 в ацетиленовый комплекс $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ получено производное азаметаллоциклобутена — комплекс $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\eta^2\text{-N,C-CPh}=\text{CPh-NN' = CPh}_2)$.⁸⁷



Хотя в родиевом комплексе $[\text{Rh}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_2(\text{dppm})_2]$ мостиковые гидридные атомы при взаимодействии с диазоалканами подвергаются замещению,⁷⁶ в кластере осмия $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ происходит внедрение диазоалкана с образованием комплекса $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NH-N}=\text{CR'R''})$ (**35**) ($\text{R}', \text{R}'' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$).^{88, 89} Аналогичные комплексы рутения $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-N-NH-N}=\text{CR'R''})$ были получены в реакции гидразонов с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (см.^{90, 91}); при потере еще одной молекулы CO образуется комплекс с $\mu_3\text{-N,N,N'}$ -координацией гидразонатного лиганда — $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-N,N,N' -NH-N}=\text{CR'R''})$.

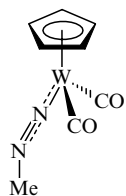


35a: $\text{R} = \text{Ph}$

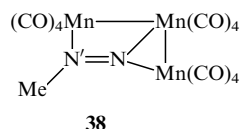
35b: $\text{R} = \text{Me}$

1,3-Внедрение наблюдалось только для металлогидридных комплексов. Это, вероятно, обусловлено большой подвижностью атома H . Продукты 1,3-внедрения представляют собой производные алкилдиазенов $\text{HN}=\text{N}-\text{CHR}_2$, которые являются таутомерными формами диазаалкенов (гидразонов) $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{CR}_2$. Согласно квантовохимическим расчетам,⁹² для простейших алкильных заместителей R более выгодной бывает то одна, то другая таутомерная форма (в зависимости от R); разница в энергии между ними не превышает $5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Найдено, что в реакциях $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}$ (**36**) ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с диазосоединениями $\text{N}_2\text{CR}'\text{R}''$ ($\text{R}', \text{R}'' = \text{H}, \text{Me}, \text{CO}_2\text{Et}$) при отрицательных температурах в качестве главных продуктов образуются алкилдиазеновые комплексы $\text{CpM}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-N}=\text{N}=\text{CHR}'\text{R}'')$ (**37**).^{93–96} Гидрид марганца $(\text{CO})_5\text{MnH}$ в аналогичных условиях в реакции с N_2CH_2 дает смесь продуктов,^{54, 97, 98} из которой с выходом $\sim 10\%$ получен продукт внедрения диазометана по связи $\text{Mn}-\text{H} - (\mu_3\text{-N}, \text{N}, \text{N}'\text{-N}_2\text{CH}_3)[\text{Mn}(\text{CO})_4]_3$ (**38**).

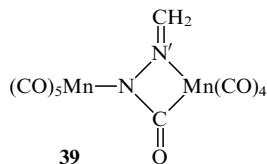


37a

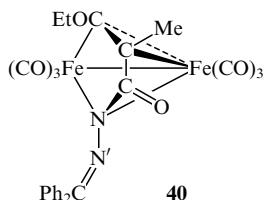


38

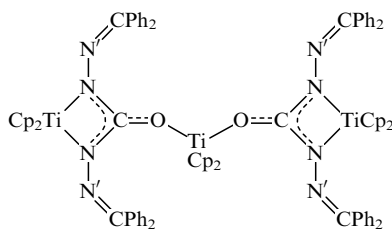
В этой же реакции с 25–30%-ным выходом образуется и продукт внедрения N_2CH_2 по кратной связи $\text{M}-\text{CO}$ — карбогидразонатный комплекс марганца $(\text{CO})_5\text{Mn}(\mu\text{-N}, \text{N}', \text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{NN}'=\text{CH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_4$ (**39**).^{54, 98, 99} В реакции кластера $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CMe})(\mu_3\text{-COEt})$ с N_2CPh_2 получен биядерный комплекс $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}'\text{NC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{OEt})]$ (**40**),¹⁰⁰ также содержащий карбогидразонатный фрагмент. Двукратное внедрение диазоалкана по связи $\text{M}-\text{CO}$ наблюдалось при взаимодействии $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ с N_2CPh_2 . Образующийся продукт также содержит лиганд карбогидразонатного типа $(\text{Cp}_2\text{Ti})_3(\text{Ph}_2\text{CN}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_2\text{CPh}_2)_2$ (**41**).⁹ В то же время при взаимодействии $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_{2-x}(\text{CO})_x$ ($x = 0, 1$) с N_2CPh_2 получен продукт с $\eta^1\text{-N}$ -координацией диазоалканового лиганда — $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{N}_2\text{CPh}_2)$ (**9**).³¹



39

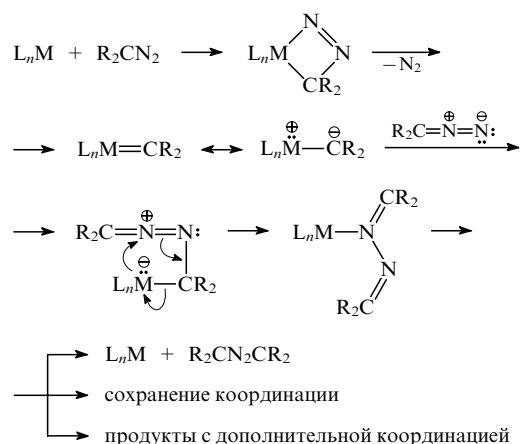


40

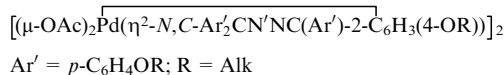


41

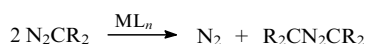
Диазоалканы способны внедряться не только по кратной связи $\text{M}-\text{CO}$ в карбонильных комплексах, но и по двойной связи $\text{M}=\text{C}$ в карбеновых комплексах. При этом продуктами являются либо кетазиновые комплексы, либо свободный кетазин (в зависимости от координационных способностей атома металла). Продуктами взаимодействия диазоалканов с комплексами переходных металлов могут быть также карбеновые комплексы (см. гл. III.2). Обобщая эти результаты, ряд авторов,^{101–104} наблюдавших образование кетазиновых комплексов и разложение диазоалканов на кетазин и азот при взаимодействии диазоалканов с комплексами переходных металлов, предложили следующий механизм этого взаимодействия:



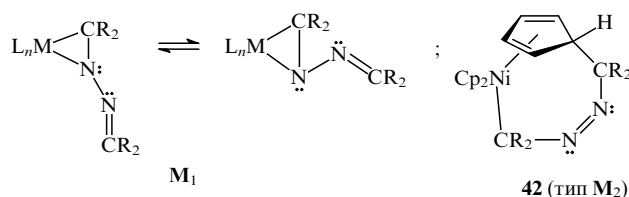
Кетазиновые комплексы были получены и прямым взаимодействием кетазинов с комплексами переходных металлов обычно при повышенных температурах.¹⁰⁵



Реакции разложения диазоалканов, катализируемые комплексами переходных металлов (например, $\text{Pd}(\text{OAc})_4$ (см.¹⁰⁶), $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})$ (см.³⁸)) и протекающие с выделением азота, встречаются достаточно часто и соответствуют простейшей схеме

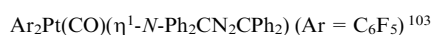


Существуют несколько способов координации кетазинов в комплексах переходных металлов. В работах начала 70-х годов^{24, 101} для комплексов $\text{L}_2\text{M}(\text{R}'_2\text{C}=\text{NN}=\text{CR}'_2)$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$; $\text{L} = \text{RNC}, \text{PR}_3$; $\text{R}' = \text{CF}_3$) предложена π -($\eta^2\text{-N}, \text{C}$)-координация (тип M_1) одной из $\text{C}=\text{N}$ -связей кетазина. При взаимодействии никелопена с $\text{N}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2$ получено соединение $\text{Cp}_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{N}_2)$ (**42**).¹⁰² Предполагается, что комплекс **42** имеет строение M_2 . Необходимо отметить, что представленные структуры M_1 и M_2 не расшифрованы объективными методами.

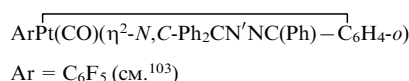
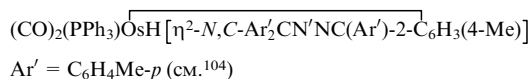
 M_1 **42** (тип M_2)

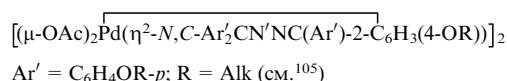
В кетазиновых комплексах с установленной структурой (это во всех случаях производные $\text{N}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)_2$, где $\text{R} = \text{H}$ или Me) установлено, что атом переходного металла всегда координирован только с одним атомом азота кетазинового лиганда. Найдены три типа структур:

а) с $\eta^1\text{-N}$ -координацией (тип M_3)



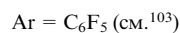
б) с $\eta^2\text{-N}, \text{C}$ -координацией (тип M_4)



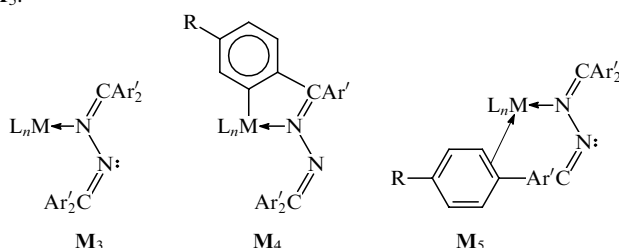


Описан также случай, когда орто-металлированный по фенильному кольцу кетазин выступает в качестве мостикового лиганда $(\mu\text{-OAc})_2\text{Pd}_3[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}(-\text{NC}(\text{Ph})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}o)_2]$.¹⁰⁶

в) с η^2 - π -координацией (тип $\mathbf{M}_5$)



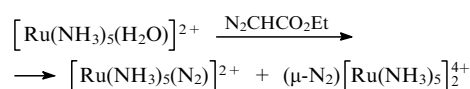
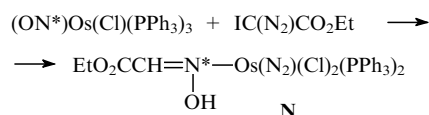
Термолизом последнего был получен комплекс платины $\text{Ar}_2\text{Pt}[\eta^1\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o)\text{-C}(\text{Ph})\text{-}\eta^1\text{-NNC}(\text{Ph})\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5]$,¹⁰³ для которого найдены одновременно оба типа координации — $\mathbf{M}_4$ и $\mathbf{M}_5$.



Структурные параметры ряда гидразонатных, алкилдиазеновых, карбогидразонатных и кетазинных комплексов представлены в табл. 4.

4. Реакции с образованием других комплексов

Выше было показано, что диазоалкановые комплексы могут быть получены из комплексов, содержащих координированный молекулярный азот.^{40–50} Однако имеются случаи, когда при взаимодействии диазоалканов с комплексами переходных металлов наблюдался обратный процесс — расщепление диазоалкана в координационной сфере металла и координирование образовавшегося таким путем азота (тип $\mathbf{N}$).^{107, 108}



Эти реакции интересны тем, что гораздо чаще расщепление диазоалкана комплексами переходных металлов сопро-

Таблица 4. Избранные структурные параметры гидразонатных, алкилдиазеновых и кетазинных комплексов

№	Комплекс	Длины связей, Å		Валентные углы, град		Ссылки
		N – N'	N' – C	M – N – N'	N – N' – C	
η ² -N,N'-Гидразонатные комплексы						
31	Cp*Me ₂ Ti(μ-O)TiMe(NMeN' = CPh ₂)Cp* Cp* = C ₅ Me ₅	1.33	1.30 1.44 ^a	78	126	82
32a	Cp ₂ ZrMe(NMe – N' = CPh ₂)	1.34	1.31 1.45 ^a	80	132	83, 84
32b	Cp ₂ ZrR(NR – N' = C(CO ₂ Et) ₂) R = CH ₂ Ph	1.30	1.31 1.47 ^a	75	132	84
33a	Cp ₂ ZrCl(NH – N' = CPh ₂)	1.30	1.32	78	127	84
33a	Cp ₂ ZrCl(NH – N' = CPh ₂)	1.35	1.30	78	126	85
34	Cp ₂ Zr[(NR' – N' – PPh –) ₂ PPh] R' = CHCO ₂ Et	1.34 1.34	1.28 ^a 1.31 ^a	83 80	126 125	86
η ³ -N,N,N'-Гидразонатные комплексы						
35a	(μ-H)Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-NH – N' = CPh ₂)	1.43	1.29	см. ^b	116	88
35a	(μ-H)Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-NH – N' = CPh ₂)	1.39	1.27	117 116	117	89
35b	(μ-H)Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-NH – N' = CPhMe)	1.42	1.28	117 114	118	89
Алкилдиазеновые комплексы						
37a	CpW(CO) ₂ (η ¹ -N-N ₂ CH ₃)	1.22	1.48	173	117	96
38	[Mn(CO) ₄] ₃ (μ ₃ -N,N,N'-N ₂ CH ₃)	1.22	1.57	146 120 107	112	54, 97
Карбогидразонатные комплексы						
39	(CO) ₅ Mn(μ-N,N',C-OCNN'(CH ₂))Mn(CO) ₄	1.39	1.28		124	54
40	Fe ₂ (CO) ₆ [Ph ₂ CNNC(O)C(Me)C(OEt)]	1.44	1.27 1.41 ^a	126 120	см. ^b	100
41	(Cp ₂ Ti) ₃ (Ph ₂ CN ₂ C(O)N ₂ CPh ₂) ₂	1.38 1.39	1.31 1.27	119 119	114 114	12
Кетазининовые комплексы						
M ₄	(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ OsH[η ² -N,C-Ar' ₂ CN'NC(Ar')-2-C ₆ H ₃ (4-Me)] Ar' = C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	1.41	1.27 1.30 ^a	118	120	104

^a Дана длина связи N–C.

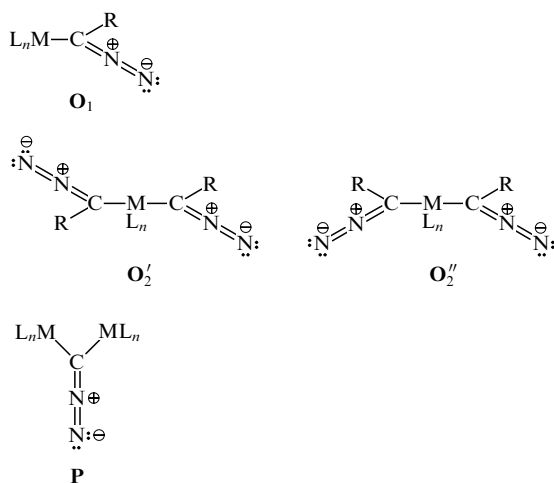
^b Значение угла не приведено.

вождается образованием продуктов взаимодействия данного металлического комплекса с генерированным карбеном и выделением азота в виде газа (гл. III.2).

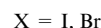
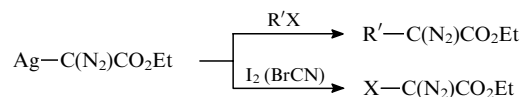
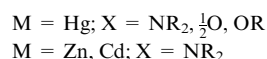
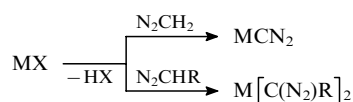
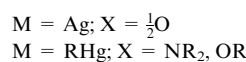
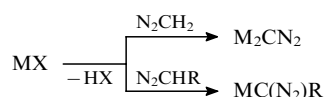
III. Комплексы с координацией лиганда через атом углерода

1. Реакции замещения α -водорода или переметаллирования с образованием α -диазоалкановых комплексов

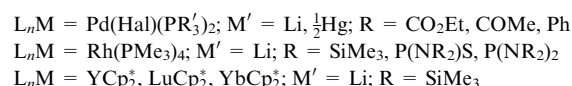
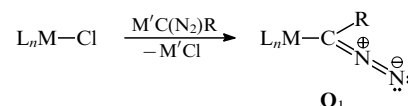
Координация диазоалкана с атомом переходного металла через атом углерода диазогруппы доказана только для тех комплексов, в которых металлокомплексный фрагмент (ML_n) выступает в качестве одного (тип **O**) или обоих (тип **P**) заместителей на указанном углероде:



Достаточно широко изучены α -C-металлированные диазоалканы элементов IB и IIB групп — Ag (см.¹⁰⁹), Hg (см.^{110, 111}), Zn и Cd (см.¹¹¹). Их синтез осуществлен прямо из соответствующих неорганических соединений указанных металлов и диазоалканов. Полученные соединения могут быть использованы в синтезе замещенных диазоалканов.



Известны также α -металлированные диазоалкановые комплексы Pd (см.^{112, 113}), Rh (см.^{114, 115}), Y, Lu и Yb (см.¹¹⁶) (тип **O**₁), которые получены по реакции переметаллирования.



Аналогичным путем синтезированы комплексы палладия типа **O**₂ — $(PR'_3)_2Pd[C(N_2)R]_2$ (см.¹¹³). В связи с заторможенным вращением вокруг связи Pd—C в этом комплексе наблюдалось наличие конформационных *анти*- и *син*-изомеров **O**₂' и **O**₂''.
 В ИК-спектрах α -металлированных диазоалкановых комплексов наблюдается смещение полосы поглощения колебаний ν_{C-N-N} на 0–100 см⁻¹ в сторону больших длин волн по сравнению с ее положением в свободных диазоалканах. Этот факт находится в согласии с наблюдаемым удлинением связи N—N (табл. 5). Связь C—N в α -металлированных диазоалкановых комплексах, наоборот, короче, чем в свободных диазоалканах.

2. Реакции с выделением азота и образованием карбеновых комплексов

Помимо координации диазоалкана моно- и биметаллические комплексы переходных металлов могут способствовать расщеплению диазоалкана с выделением азота и образованием карбена в качестве интермедиата. Предполагается, что указанная стадия взаимодействия диазоалкана с комплексом переходного металла проходит через четырехчленный (тип **D**) в случае моно-, и пятичленный (тип **H**) металлоцикл в случае биметаллических комплексов.

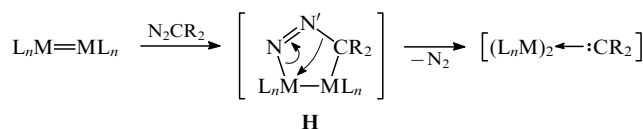
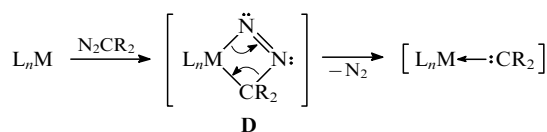


Таблица 5. Структурные параметры α -металлированных диазоалкановых комплексов и свободных диазоалканов

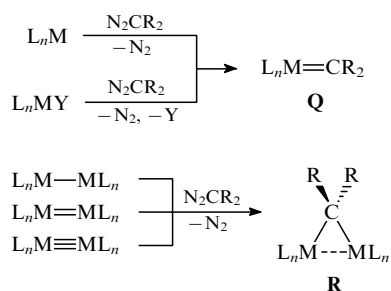
Комплекс	Длины связей, Å		Валентные углы, град		Ссылки
	N—N'	N'—C	M—N—N'	N—N'—C	
Свободные диазоалканы	1.12–1.13	1.28–1.32	—	—	61, 62
(PMe ₃) ₃ MeIRh[C(N ₂)SiMe ₃]	1.09	1.30	119	175	114
(PPh ₃) ₂ ClPd[C(N ₂)CO ₂ Et]	1.16	1.28	122	177	112, 113
(PBu ₃) ₂ Pd[C(N ₂)CO ₂ Et] ₂	1.13	1.28	120	176	113

Образующийся промежуточно координированный карбен вступает в последующие реакции. Строение конечных продуктов зависит как от характера самого диазоалкана, так и от координационных способностей упомянутых выше «карбеновых» комплексов, от наличия в них других высокореакционноспособных связей, а также от наличия в реакционной смеси других активных субстратов.

Реакции комплексов переходных металлов с карбенами, которые образуются в результате взаимодействия последних с диазоалканами, будут рассмотрены нами лишь в том объеме, чтобы подчеркнуть главные особенности этих реакций. По этой тематике имеются прекрасные обзоры,^{3, 4, 7} включающие литературу до 1983 г., поэтому ссылки даются только на конкретные работы, проведенные, в основном, начиная с 1983 г.

а. Присоединение карбена к комплексам переходных металлов

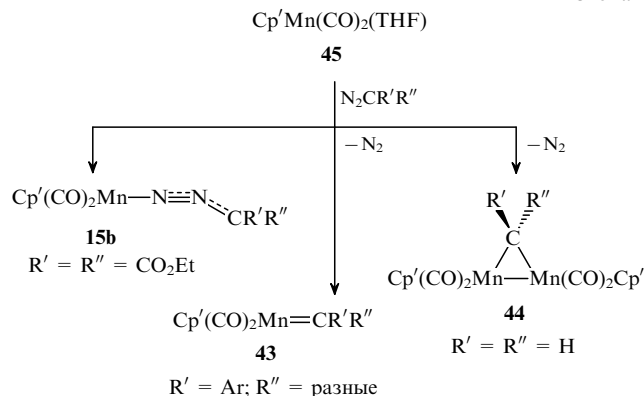
Простейшим вариантом реакции комплексов переходных металлов с генерированным карбеном является присоединение карбена либо к координационно ненасыщенному монометаллическому комплексу (или замещение другого, легко уходящего лиганда (Y) с образованием карбеновых комплексов (тип **Q**)), либо по связи металл—металл биядерного комплекса с образованием метиленовых или других мостиковых комплексов (тип **R**).



Например, из $(\text{PPh}_3)_3(\text{NO})\text{ClOs}$ с N_2CH_2 получен комплекс $(\text{PPh}_3)_3(\text{NO})\text{ClOs}(\text{CH}_2)$,¹¹⁷ а взаимодействие комплексов молибдена и вольфрама $\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$ (**16b**) с N_2CH_2 (см.²⁵) приводит к образованию $\text{M}(\text{CH}_2)_2(\text{dppe})_2$. Продукты **15b**, **43**, **44** были синтезированы при реакции $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**45**) ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) с диазоалканами (схема 1).^{3, 34, 118}

Множество разных соединений получено при взаимодействии $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (**46**) ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}, \text{C}_5\text{Me}_5$) с диазоалканами⁶⁵ — кроме $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N,N}$ - (**18**, **24**, **28**), $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-N,N,N'}$ - (**23**) и $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-N,N',O}$ -мостиковых (**30**) диазоалкановых комплексов синтезированы также карбеновый (**18**), мостиковые метиленовые (**24**, **47**) и σ,π -мостиковые (**20**, **48**) комплексы (схема 2).

Схема 1



Из схем 1 и 2 видно, что расщепление диазоалкана на азот и карбен более вероятно в том случае, когда углерод диазоалкана более доступен (N_2CH_2), или же когда заместители R' и R'' в $\text{N}_2\text{CR}'\text{R}''$ способны стабилизировать промежуточно образующийся карбен.

При взаимодействии диазоалканов с биядерными комплексами переходных металлов VIII группы $(\text{Cp}'\text{MX})_2$ (**49**) ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ni}$),^{3, 4, 7, 66, 119–125} содержащими двойную связь металл—металл, практически всегда наблюдается расщепление диазоалкана и образование новых мостиковых лигандов. Если заместители R' и R'' относительно объемные

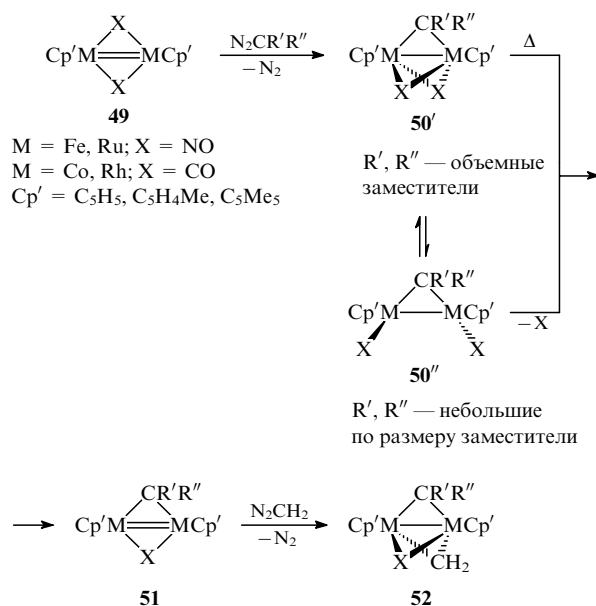
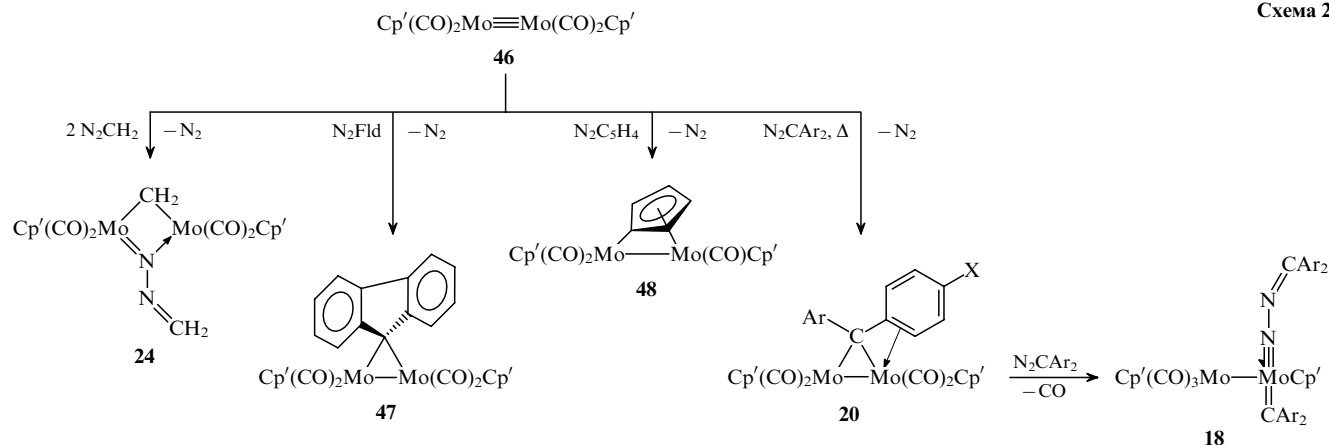
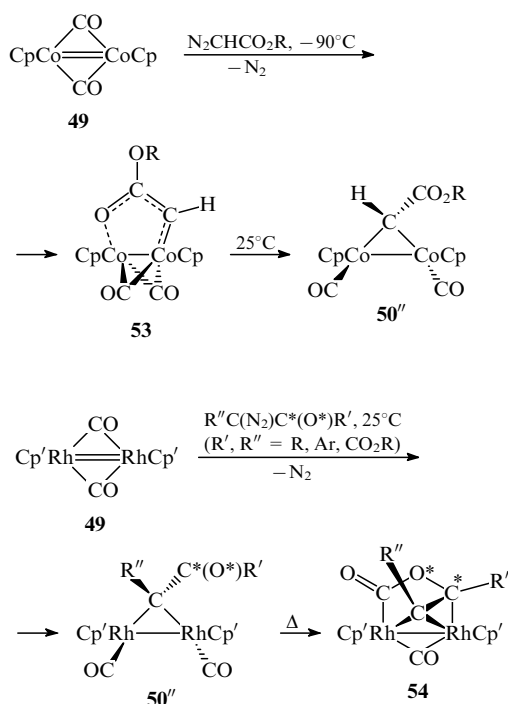


Схема 2

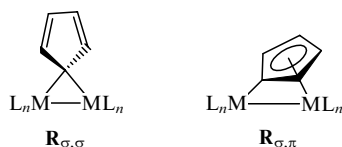


(например, Ar), то первоначально полученный комплекс **50'** с тремя мостиковыми лигандами обычно является конечным продуктом. Если группы R' и R'' небольшие (H, n -Alk), то более стабилен изомер **50''**, в котором лиганды X (NO, CO) терминальны. Между обоими изомерами наблюдается термодинамическое равновесие. Оба при нагревании могут терять одну молекулу X, давая комплекс **51**, который способен вступать в реакцию еще с одним эквивалентом N_2CH_2 , образуя при этом комплекс **52** с двумя метиленовыми мостиковыми лигандами.

Если в данной реакции с комплексами кобальта использовать эфиры диазоуксусной кислоты,³ то при пониженной температуре удается получить комплексы **53** с мостиковой μ - $\eta^1:\eta^1$ -C,O-координацией карбена, а если в реакцию с комплексами родия вводить α -диазокетоны, то при повышенной температуре образуются более сложные продукты **54**.^{3, 121}



Некоторые карбеновые лиганды могут быть координированы в биметаллических комплексах различным образом. Так, например, для циклопентадиенилиденового лиганда найдена как μ - $\eta^1:\eta^1$ - (тип $R_{\sigma,\sigma}$) в $[CrFe(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_4)]$, $[Cr^*Co(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-C}_5\text{Cl}_4)]$ и во всех флуореновых комплексах, так и μ - $\eta^1:\eta^5$ -координация (тип $R_{\sigma,\pi}$) в димерных комплексах $Cr_2(CO)_3Mo_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_4)$ и $[Cr^*Co(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_4)]$.^{3, 126, 127}



Найдено, что некоторые карбеновые комплексы, полученные из α -диазокетонов, могут перегруппировываться с образованием π -кетеновых комплексов.³

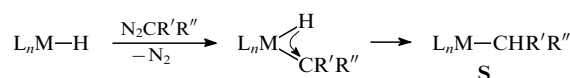
Для синтеза карбеновых и родственных им комплексов вместо диазоалканов были успешно использованы и их предшественники — гидразоны (в присутствии MnO_2) или N-нитрозо-N-алкилмочевины.^{3, 124}

Мостиковые метиленовые комплексы были синтезированы также внедрением диазоалканов по связи Pt—Pt в платиновом комплексе¹²⁸ или заменой мостиковых групп NCMe в комплексе осмия¹²⁹ и CO в комплексе палладия.¹³⁰

6. Внедрение карбена по связи металл—лиганд

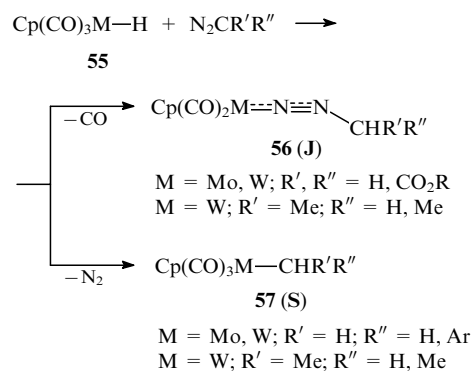
Другим вариантом взаимодействия комплексов переходных металлов с карбенами, генерированными из диазоалканов, является внедрение карбенов по связям металл—лиганд. Обычно эти реакции протекают при пониженных температурах — в условиях, при которых сами по себе диазоалканы стабильны. Но некоторые реакции требуют либо повышенных температур, либо УФ-облучения, т.е. условий, при которых разлагаются сами диазоалканы, первоначально образуя карбены.¹³¹ Поставить четкую границу между термическим или фотолитическим разложением диазоалканов и их разложением при взаимодействии с комплексами переходных металлов сегодня невозможно.

Поскольку связь M—H принадлежит к числу самых реакционноспособных связей M—L, следует ожидать, что внедрение карбена может быть направлено и по этой связи. При этом образуются алкильные комплексы (тип S).

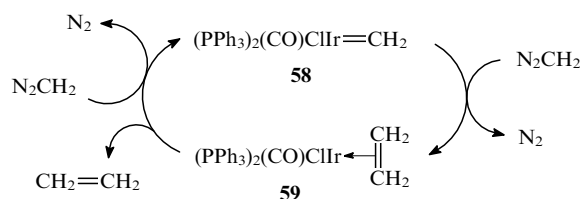


Так, реакциями $Cr_2Zr(H)Cl$ с N_2CH_2 (см.⁷³), $(CO)_5MnH$ и $Cl(PEt_3)_2PtH$ с $N_2C(CF_3)_2$ (см.^{132, 133}) были получены соответствующие алкильные комплексы. Один из комплексов такого типа $Fp-CH(CF_3)_2$, где $Fp = Cr(CO)_2Fe$, был синтезирован совсем неожиданно в реакции Fp_2 с $N_2C(CF_3)_2$ в ТГФ.³⁴ Источником водорода в ней являлся растворитель.

Взаимодействие гидридных комплексов молибдена и вольфрама $Cr(CO)_3MH$ (**55**) с диазоалканами⁹⁵ приводит к смеси продуктов внедрения диазоалканов (**56**) и карбенов (**57**) по связи M—H. Соотношение алкилдиазенового **56** (тип J) и алкильного **57** (тип S) комплексов зависит от характера заместителей R' и R'' в диазоалкане.



Внедрение карбена наблюдалось и по кратным связям металл—углерод. Так, например, карбеновый комплекс иридия **58** при взаимодействии с диазометаном¹³⁴ образует этиленовый комплекс **59** (тип T). При использовании избытка N_2CH_2 процесс протекает как каталитическое разложение последнего на азот и этилен.



Аналогично происходит разложение диазометана, разбавленного инертным газом, на поверхности переходных металлов (Ni, Pd, Fe, Co, Ru, Cu),¹³⁶ в результате которого образуются этилен и азот, а в смеси с водородом — смесь

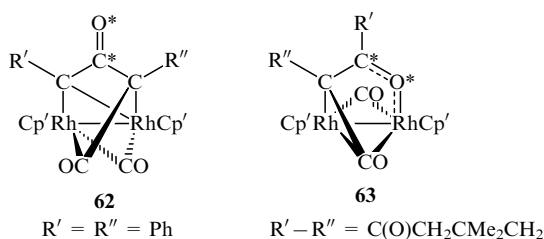
алканов. Предложен¹³⁵ механизм реакции с образованием координированных на поверхности металлов карбенов и проведено ее сравнение с реакцией Фишера – Тропша.

Взаимодействие биядерного комплекса железа **60** (см.¹³⁶), содержащего π -связанный алкин, с диазометаном приводит к бутадиеновому комплексу **61**.



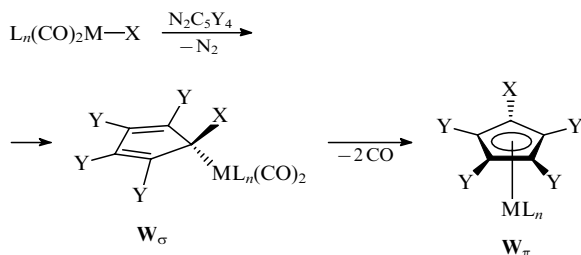
Аналогичная реакция описана и для трехъядерного комплекса рутения.¹³⁷

Если приведенную выше реакцию родиевого комплекса $[\text{Cp}'\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ ($\text{Rh} = \text{Rh}$) (**49**) ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_5$) осуществлять с диазидомедом ($\text{R}'\text{C}^*(\text{O}^*)\text{C}(\text{N}_2)\text{R}''$, где $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Ph}$; $\text{R}' - \text{R}'' = -\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CO}-$)^{3,121} или бензоилфенилдиазометаном, то можно получить более сложные комплексы **62** и **63**, представляющие собой продукты внедрения карбена по связи $\text{Rh}-\text{CO}$. Описано также внедрение карбена, образованного из диазомалоната, по связи $\text{Co}-\text{CO}$ в мономерном аналоге комплекса **49** (см.^{3,7}), приводящее к комплексу **64** (тип U) с дополнительной координацией кислорода карбоксильной группы.



Следующим примером реакции внедрения карбена по связи $\text{M}-\text{CO}$ может служить получение $\eta^2\text{-C,C}$ -кетенового комплекса $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{O})-\text{CR}_2]$ ($\text{CR}_2 = 9\text{-антрон-10-илиден}$) (тип V) из $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ и N_2CR_2 при катализе комплексом $\text{CpMn}(\text{CO})_3(\text{THF})$.³

Внедрение карбена, генерированного из $\text{N}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2$, по связям металл – галоген описано²⁴ для комплексов платины и палладия $(\text{PhCN})_2\text{MCl}_2$. При этом образуется комплекс $(\text{PhCN})_2\text{M}[\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]_2$ (тип W). По связям металл – галоген легко протекает внедрение карбенов, полученных из заме-



$\text{ML}_n = \text{Mn}(\text{CO})_3, \text{Re}(\text{CO})_3, \text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}, \text{RhL}_2$;
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{C}_5\text{Y}_4 = \text{C}_5\text{H}_4, \text{C}_5\text{H}_4$, индидил

щенных диазоциклопентадиенов. Реакция приводит к образованию галогензамещенных 5-циклопентадиенильных комплексов (W_σ).³ Процессы предположительно протекают через образование η^1 -циклопентадиенильных комплексов (W_π), которые были в некоторых случаях ($\text{ML}_n = \text{Mn}(\text{CO})_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{Y} = \text{Cl}$) успешно зафиксированы.

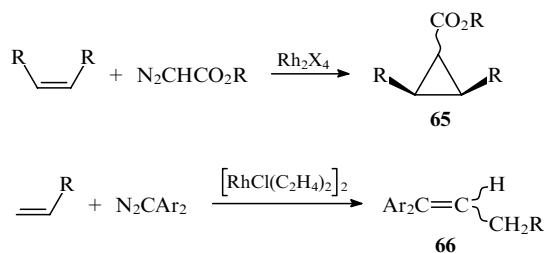
Наблюдалось также внедрение карбенов, полученных из различных диазоалканов, по связям $\text{Co}-\text{S}$ и $\text{Rh}-\text{S}$ (см.¹³⁸).

в. Реакции карбенов с другими активными субстратами

Карбены, генерированные из диазоалканов, могут вступать и в реакции с другими активными субстратами, находящимися в реакционной смеси. В таких случаях комплексы переходных металлов выступают в качестве катализаторов данных процессов.

Сведений о реакциях такого рода в литературе действительно много, регулярно появляются обзоры на эту тему (например,^{139,140}), поэтому их описание выходит за рамки данной статьи.

Отметим лишь, что наибольшее значение среди этих процессов имеют реакции диазоалканов с алкенами, катализируемые комплексами переходных металлов, приводящие к образованию циклопропанов **65** (см.¹³⁹) или замещенных алкенов **66** (см.^{29,37}).



IV. Превращения диазоалкановых комплексов

Диазоалкановые комплексы — комплексы с координированными диазоалканами типа В, С, Е, F и О — как отдельный класс соединений безусловно представляют интерес в теоретическом плане. В этом смысле они хорошо охарактеризованы структурно: их параметры отличаются от таковых для свободных диазоалканов. Но для получения исчерпывающей информации о таких комплексах необходимо знать в какой мере координация с атомом переходного металла способствует изменению электронной плотности и полярности связей, а следовательно, и изменению реакционной способности координированных диазоалкановых лигандов по сравнению со свободными диазоалканами.

Работ, посвященных превращению диазоалкановых комплексов переходных металлов, существует немного и почти все они относятся к последнему десятилетию. Обычно полученные в них диазоалкановые комплексы вводились в одну-две реакции. Работ, в которых бы проводились систематические исследования превращения диазоалкановых комплексов, в настоящее время нет.

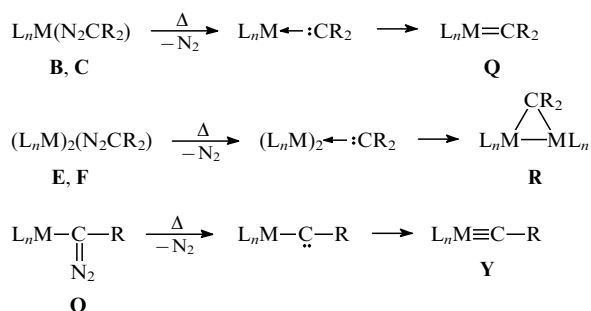
Сведения о превращениях диазоалкановых комплексов можно разделить на две группы: работы, связанные с исследованием продуктов термолитиза диазоалкановых комплексов, и работы по изучению взаимодействия диазоалкановых комплексов с разными классами реагентов.

1. Термолиз диазоалкановых комплексов

Большинство диазоалкановых комплексов обладает ограниченной термической устойчивостью. При их нагревании обычно выделяется азот, предположительно образуется карбен, взаимодействующий с исходным комплексом. В принципе это те же продукты, которые были получены взаимодействием диазоалканов с комплексами переходных металлов (см. гл. III.2). Разница между ними несущественна и по сути состоит только в том, что одни диазоалкановые комплексы разлагаются уже при температуре ниже комнатной, а другие в этих условиях устойчивы. В случае прямого образования продукта реакции карбена с исходным комплексом (иногда при пониженных температурах) удается зафиксировать диазокомплексы, которые при слабом нагревании превращаются в более стабильные продукты.⁶

Термолиз диазоалкановых комплексов идет в основном по трем направлениям.

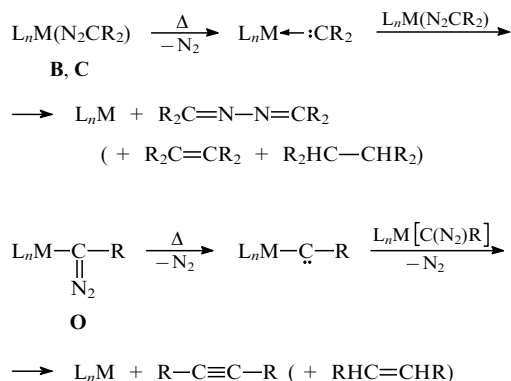
В первом, наиболее простом варианте термолиза наблюдается выделение азота и образование карбеновых (тип **Q**) или мостиковых метиленовых (тип **R**) комплексов, а в случае α -металлированных диазоалкановых комплексов (тип **O**) получаются карбиновые комплексы (тип **Y**).



Например, из $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}]_2(\mu\text{-N}_2\text{CPh}_2)$ (**28a**) синтезирован карбеновый комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}]_2(\mu\text{-CPh}_2)$ (**20**),⁶⁵ а из $(\text{PEt}_3)_2\text{Pd}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ — комплекс $(\text{PEt}_3)_2\text{Pd}(\text{CCO}_2\text{Et})_2$ (см.¹¹³).

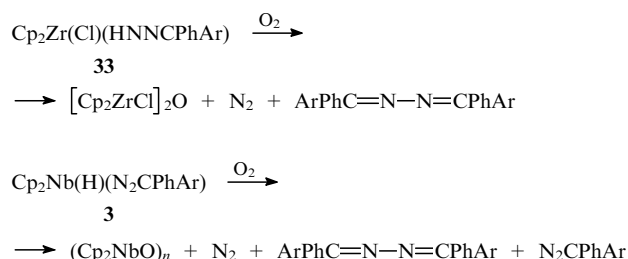
Из $\text{Cr}_2(\text{Cl})\text{Zr}(\eta^2\text{-NH-N}=\text{CPh}_2)$ (**33a**)⁷³ наряду с гидразоном $\text{H}_2\text{NN}=\text{CPh}_2$ получены продукты диспропорционирования комплекса **33a** — молекулярный азот, Cr_2ZrCl_2 и карбеновый комплекс $[\text{Cr}_2\text{Zr}(\mu\text{-CPh}_2)]_2$.

Второе направление реализуется, если исходный комплекс переходного металла недостаточно реакционноспособен по отношению к карбену или не образует с ним достаточно прочную связь. При этом наблюдается образование соответствующих кетазин. Кетазины являются главными продуктами термолиза¹⁰⁴ и фотолиза¹³¹ самих диазоалканов. В случае α -металлированных диазоалкановых комплексов типа **O** происходит количественное выделение азота, при этом образуются соответствующие ацетилены. В качестве побочных продуктов в первой реакции могут быть получены алкены и алканы, а во второй — алкены.

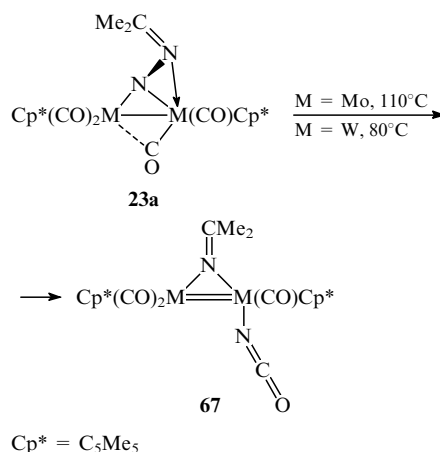


Так, например, из комплекса $(\text{PEt}_3)_2\text{Pd}[\text{C}(\text{N}_2)\text{Ph}]_2$ (см.¹¹³) был синтезирован дифенилацетилен с примесью стилибена, а из $(t\text{-BuNC})_2\text{Ni}(\text{N}_2\text{Fld})$ (**2**) термолизом в присутствии фосфина¹⁰ в качестве главных продуктов получены флуоренон-азин и $(t\text{-BuNC})_2\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$. Возможно образование продуктов сочетания карбенов и с другими реакционноспособными лигандами. Например, при термолизе комплексов никеля $(t\text{-BuNC})_2\text{Ni}(\text{N}_2\text{CR}_2)$ ($\text{CR}_2 = \text{Fld}, \text{CPh}_2, \text{C}(\text{CN})_2$) без фосфина получена смесь соответствующего азина и кетенимина $(\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{Bu}-t)$,^{9,10} последний при $\text{CR}_2 = \text{CPh}_2, \text{C}(\text{CN})_2$ дает комплекс $(t\text{-BuNC})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C}-(t\text{-Bu})\text{N}=\text{C}=\text{CR}_2)$.

Кетазины получены при взаимодействии диазоалкановых комплексов **3** (см.^{21,22}) и **33** (см.⁸⁵) оксофильных ранних переходных металлов (Nb и Zr) с кислородом воздуха. При окислении ниобиевых комплексов **3** образуются также свободные диазоалканы.



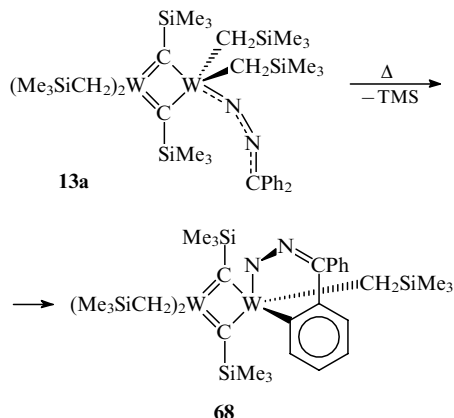
Третье направление — частные случаи термолиза, когда при умеренном нагревании могут происходить перегруппировки или другие структурные изменения в молекулах диазоалкановых комплексов. Так, в мостиковых диазопропановых комплексах **23a** молибдена⁶⁷ и вольфрама⁸¹ происходит разрыв связи $\text{N}-\text{N}$ и образуется μ -алкилиденамидо-изоцианатный комплекс **67**.



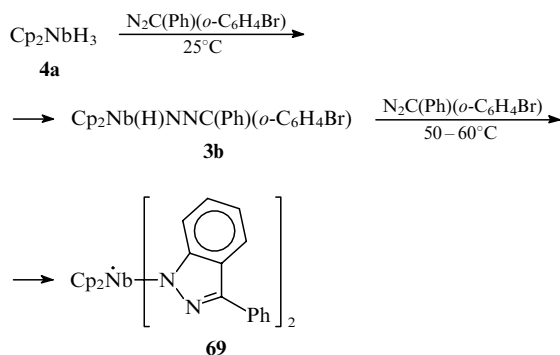
Такой же процесс описан и для комплекса вольфрама с диазодиклопентадиеном,⁸¹ но он протекает уже при -10°C . Молибденовый биметаллический комплекс аналогичного типа⁶⁷ $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-N}_2\text{CH}_2)(\mu\text{-CH}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$ при нагревании теряет одну молекулу CO и изомеризуется в содержащий две разные алкилиденамидогруппы комплекс $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}=\text{CH}_2)\text{Mo}(\eta^1\text{-N}=\text{CH}_2)(\text{CO})_2\text{Cp}^*$.

В кристалле фрагменты MNN η^1 -N-диазоалкановых лигандов (см. табл. I) обычно практически линейны (угол $\text{M}-\text{N}-\text{N}$ равен $153\text{--}177^\circ$, а $\text{N}-\text{N}-\text{C}$ — $117\text{--}151^\circ$). Но были обнаружены реакции, в которых имеет место искажение фрагмента $\text{M}-\text{N}-\text{N}-\text{C}$, что способствует внутримолекулярному взаимодействию реакционноспособных связей CR_2 -группировки с металлическим или другими реакционными центрами в молекуле комплекса. Так, например, при нагревании дифенилдиазометанового комплекса вольфрама **13a** происходит внедрение металла по связи $\text{C}-\text{H}$ фенильного

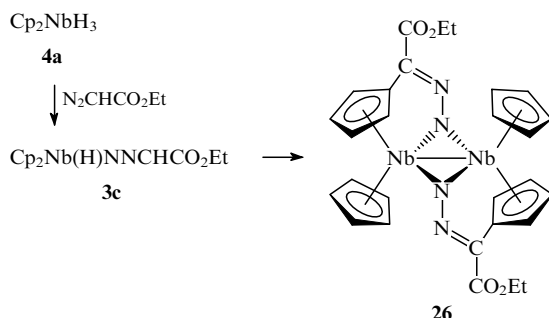
кольца диазоалкана.¹⁷ В результате этой реакции получен продукт **68**, содержащий металлпиридазиновое кольцо.



В то время как при взаимодействии Cr_2NbH_3 (**4a**) с $\text{N}_2\text{C(Ph)(C}_6\text{H}_4\text{Br-}o\text{)}$ при комнатной температуре образуется η^1 -*N*-диазоалкановый комплекс **3b**, при умеренном нагревании **4a** с избытком того же диазоалкана был получен бисин-дазольный комплекс **69**.²²



При взаимодействии **4a** с этилдиазоацетатом сначала образуется нестабильный η^1 -*N*-диазоалкановый комплекс **3c**, который затем медленно превращается в комплекс **26**, замещенный в Cr-кольце.^{22, 73}



Термолизом комплекса $(\text{PPh}_3)_2\text{ClIr}[\text{N}_2\text{C(COPh)}_2]$ получены¹⁴⁰ продукты орто-металлирования фенольного кольца как дибензоилдiazометанового лиганда, так и трифенилфосфинового.

Найдено, что при нагревании иридиевого комплекса $[(i\text{-Pr})_3\text{P}]_2\text{ClIr}(\text{N}_2\text{CPh}_2)$ (см.²⁹) протекает реакция, обратная его образованию — получают дифенилдиазометан и координационно ненасыщенный комплекс $\text{IrH}_2\text{Cl}[\text{P(Pr-}i\text{)}]_3$.

Полученный из $\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}$ и диазопропана гидразонатный комплекс $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\eta^2\text{-NH-N=CMe}_2)$ при нагревании теряет азот и «карбен», вновь образуя кластер $\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}$ (см.⁸⁹).

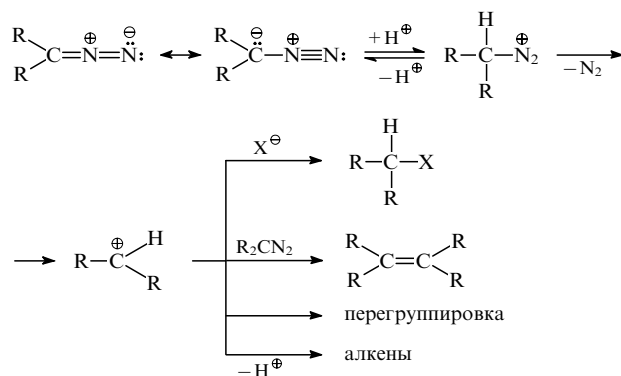
Реакции фотолиза могут иногда приводить к продуктам, родственными продуктами термолиза. Как уже было сказано выше, сами диазоалканы в обеих этих реакциях обычно дают кетазины. К сожалению, специального изучения воздействия УФ-облучения практически не проводилось.

Насколько нам известно, в литературе описан только один случай фотолитического разложения диазоалканового комплекса³⁰ $[(i\text{-Pr})_3\text{P}]_2\text{MeIr}(\text{N}_2\text{CPh}_2)$, продуктом которого является комплекс $[(i\text{-Pr})_3\text{P}]_2\text{MeIr}(\text{N}_2)$ с координированным молекулярным азотом (структурный тип N).

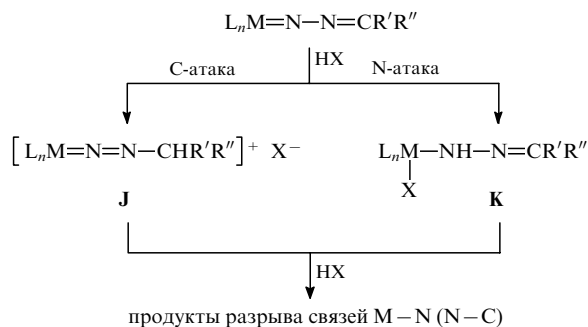
2. Взаимодействие диазоалкановых комплексов с электрофильными реагентами

Для объяснения протекающих при взаимодействии с другими реагентами превращений диазоалканов, координированных с атомами переходных металлов, необходимо проанализировать распределение электронной плотности в диазолиганде. Шварц и сотр.^{17, 77, 142} на основе проведенных реакций с «металлоазиновыми» комплексами циркония утверждают, что данные соединения исключительно легко подвергаются электрофильной атаке по атому углерода, т.е. для диазоалканового фрагмента по отношению к этому атому углерода характерна переполаризация («improlung») квазикарбонильной группы, производным которой он является.

Сами диазоалканы в реакции с протонными кислотами¹⁴³ вследствие атаки протона по углероду диазогруппы теряют азот и образуют карбокатион, который может стабилизироваться за счет реакций с нуклеофилом X и диазоалканом, перегруппировки или депротонирования. Таким образом, разложением диазоалканов в кислой среде могут быть получены разные продукты в зависимости от характера заместителей R в диазоалкане и присутствующего нуклеофила.



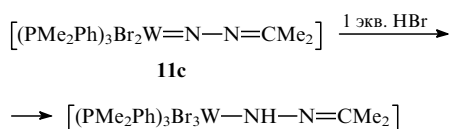
Протонирование координированных диазоалканов может быть направлено как по углероду, так и по концевому атому азота, а при воздействии стехиометрического количества кислоты первоначально полученные продукты протонирования (продукты типа **J**, **K**) обычно устойчивы. Только при взаимодействии с избытком кислоты происходит разложение диазоалканового лиганда с образованием органических соединений.



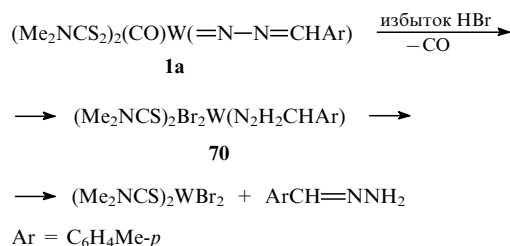
Высказанное выше предположение о направлении электрофильной атаки по атому углерода координированного диазоалкана в случае взаимодействия с кислотами было прямо подтверждено лишь в одном случае — в реакции $[\text{Rh}_2(\mu\text{-N}_2\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{CO})_2(\text{dppm})_2]$ с HBF_4 (см.⁷⁶), приводящей к образованию катионного алкилдиазенового комплекса $[\text{Rh}_2(\mu\text{-N}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})(\text{CO})_2(\text{dppm})_2]\text{BF}_4$. Реакция обратима — взаимодействием с EtONa был получен исходный диазоацетатный комплекс.

При взаимодействии с HBF_4 родственный диазомалонатный комплекс $[\text{Rh}_2(\mu\text{-N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2)(\text{CO})_2(\text{dppm})_2]$ превращается в $[\text{Rh}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_2(\text{dppm})_2]\text{BF}_4$ (см.⁷⁶).

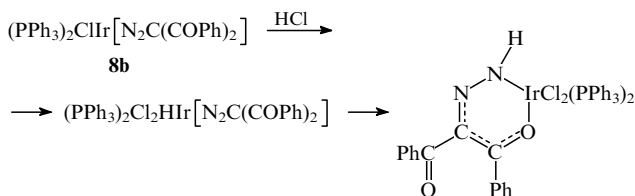
В остальных описанных случаях местом атаки протона оказывается не углерод, а концевой атом азота диазогруппы. Диазоалкан при этом превращается формально из гидразонато(2-) (тип С) в гидразонато(1-) лиганд (тип К). В целом, реакция с одним эквивалентом галогеноводорода протекает как присоединение HX по связи металл — азот. Например, по этому механизму с одним эквивалентом HBr реагирует диазоалкановый комплекс вольфрама **11c**.⁴²



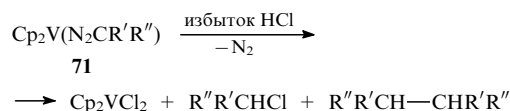
С избытком HBr получена смесь продуктов, содержащая $\text{WBr}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (65%), гидразин и кетазин ацетона (25–30%). Катионный комплекс $[\text{WBr}(\text{N}_2\text{CH}_2)(\text{dppr})_2]^+\text{Br}^-$ вообще не вступает в реакцию с HBr (см.⁴⁷). Взаимодействием другого вольфрамового комплекса **1a** с избытком HBr получен³⁰ продукт присоединения двух молекул HBr (продукт **70**), медленно разлагающийся с образованием гидразона.



При взаимодействии иридиевого комплекса **8b** с HCl происходит сначала окислительное присоединение хлороводорода и затем сдвиг протона с преобразованием координационной сферы.²⁶

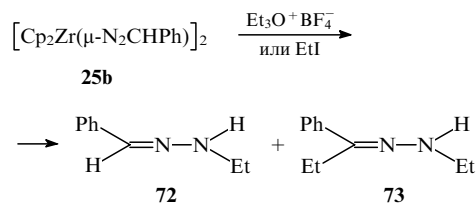


Полное разложение диазоалкана, координированного по атому переходного металла, описано¹³ для диазоалкановых комплексов ванадоцена **71**.



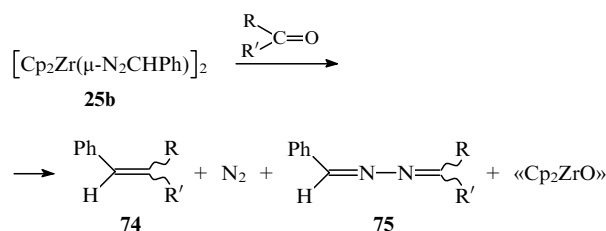
Примером реакций диазоалкановых комплексов с апротонными электрофилами является взаимодействие диазоалканового биядерного комплекса **25b** с $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ (или EtI),⁷⁷ в результате которого получены N- (**72**), а также N- и C-

алкилированные (**73**) гидразоны (приблизительно в одинаковом количестве).



Известно, что свободные диазоалканы разлагаются при действии галогенов,¹⁴³ образуя при этом азот и геминальные диалогеналканы. В то же время при взаимодействии комплексов молибдена и вольфрама $(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2(\text{CO})\text{M}(\text{N}_2\text{CHAr})$ (**1a**) ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-p}$) с эквимольным количеством хлора или брома³⁰ происходит обмен CO на атомы галогена и образуется комплекс $(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2\text{X}_2\text{M}(\text{N}_2\text{CHAr})$.

Среди других электрофильных реагентов в реакции с диазоалкановыми комплексами изучены карбонильные соединения. При их взаимодействии со свободными диазоалканами обычно образуются продукты внедрения карбена,¹⁴⁰ полученного из диазоалкана, по связи $\text{C}-\text{CO}$ или продукты присоединения карбена по связи $\text{C}=\text{O}$. Диазоалкановый фрагмент в комплексе циркония **25b** в реакциях с различными альдегидами и кетонами^{17, 77, 142} выступает как N- и C-нуклеофил, в результате чего образуется смесь алкена **74** и кетазина **75**. Соотношение алкена **74** и кетазина **75** близко к эквимольному.

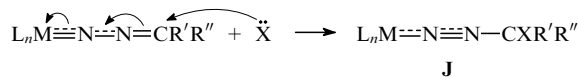


Обнаружено, что повышенный электроноакцепторный характер карбонильных соединений способствует образованию алкенов, а использование замещенных производных (стерический фактор) — образованию кетазин. Если фенильное кольцо в диазоалкановом фрагменте комплекса **25b** замещено, то скорость реакции второго порядка возрастает с ростом электронодонорного характера заместителя в пароположении фенильного кольца. Авторами^{17, 7, 142} предложены два механизма образования алкенов и кетазин. Оба механизма включают формирование интермедиата в результате координации атома кислорода карбонильного соединения по оксофильному атому циркония и образования связи карбонильного углерода с диазоалканом (как с C- или N-нуклеофилом). Данная реакция является аналогом реакции Виттига и в синтетическом плане ценна тем, что диазоалкановый комплекс получен также из карбонильного соединения.

Диазолиганды в отличие от свободных диазоалканов устойчивы к воздействию мягких электрофильных реагентов, таких как алкилгалогениды. Например, при взаимодействии комплекса ниобия $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{H})(\text{N}_2\text{CPhAr})$ (**3**) с разными алкил- и арилгалогенидами имеет место только замена гидридного атома на галоген, в результате чего образуются комплексы $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{X})(\text{N}_2\text{CPhAr})$ (**10**) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

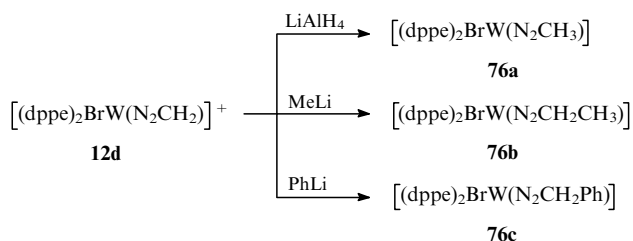
3. Взаимодействие диазоалкановых комплексов с нуклеофильными реагентами

Хотя свободные диазоалканы в нейтральной или щелочной среде относительно устойчивы, диазоалкановые комплексы заметно более чувствительны к воздействию оснований и нуклеофилов. Атака нуклеофильного реагента при таком воздействии направлена обычно по углероду координированного диазоалкана и приводит к образованию алкилдиазенидных комплексов (тип **J**).⁴⁶



Реакции такого типа наблюдались и для четырехэлектроннодонорных диазоалкановых комплексов вольфрама и молибдена.^{2, 40, 42, 46, 47, 49, 144} Поляризация углерода диазоалканового фрагмента в такой реакции должна быть противоположной наблюдаемой при реакциях с электрофильными реагентами. На основе этого можно предположить, что либо реакционная способность двух- и четырехэлектроннодонорных диазоалкановых лигандов различается очень сильно, либо диазоалкановый фрагмент в диазокомплексах не имеет строго выраженного полярного характера и способен подстраиваться под вводимый реагент.

Из катионного диазометанового комплекса вольфрама (**12d**) в реакции с соответствующими нуклеофилами^{47, 49} были получены нейтральные метил- (**76a**), этил- (**76b**) и бензилдиазеновые (**76c**) комплексы.



Аналогичные диазопропановый (**12a**)⁴⁶ и диазобутаноловый (**12b**)⁴⁹ комплексы вольфрама $[(dppe)_2BrW(N_2CR'R'')]^+$ ($R' = R'' = Me$; $R' = H$, $R'' = (CH_2)_3OH$) в реакции с $LiAlH_4$ дают алкилдиазеновые комплексы $[(dppe)_2BrW(N_2CHR'R'')]$.

При действии $LiAlH_4$ нейтральные диазоалкановые комплексы $[(PMe_2Ph)_3Br_2W(N_2CR'R'')]$ (**11c,d**) ($R' = R'' = Me$; $R' = R'' = (CH_2)_5$) количественно разлагаются на соответствующий амин $R'R''CHNH_2$ и аммиак.⁴²

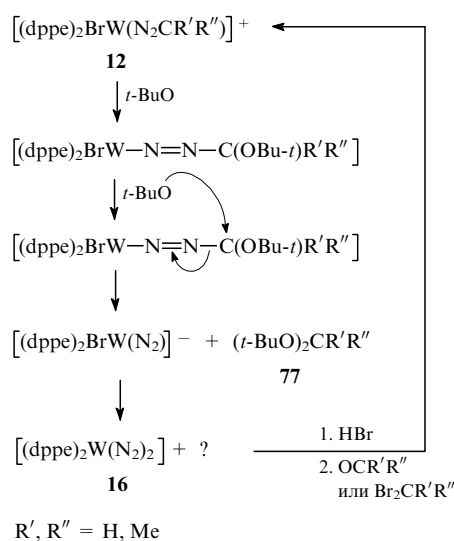
При взаимодействии биядерного родиевого комплекса $[Rh_2(\mu-N_2CHCO_2Et)(CO)_2(dppe)_2]$ с $NaBH_4$ происходит замещение мостикового диазоалканового лиганда на гидридные атомы с образованием $[Rh_2(\mu-H)_2(CO)_2(dppe)_2]$.⁷⁶

Атака нуклеофильного реагента может быть направлена и по другим высокорекционноспособным связям диазоалканового комплекса. Так, при реакции $Cr_2Nb(Br)(N_2CPh_2)$ (**10c**) с $MeLi$ образуется комплекс $Cr_2Nb(Me)(N_2CPh_2)$, а при

взаимодействии $Cr_2Nb(H)(N_2CPh_2)$ (**3a**) с $BuLi$ — соль $[Cr_2Nb(N_2CPh_2)]^-Li^+$ (см.³⁹).

Реакции диазоалкановых комплексов с кислородными нуклеофилами обычно протекают с разрывом связей металл—азот или азот—углерод. Так, взаимодействием комплексов типа $(RO)_2W(N_2CR'R'')$ со спиртами⁴⁰ получены соответствующие гидразоны $H_2NN=CR'R''$. При гидролизе на воздухе³⁰ диазоалкановые комплексы молибдена и вольфрама $(Me_2NCS_2)_2(CO)M(N_2CHC_6H_4Me-p)$ (**1a**) разлагаются, образуя гидразон $(H_2NN=CHC_6H_4Me-p)$, CO и $(Me_2NCS_2)_2MO$. Комплексы $Cr_2Nb(H)(N_2CPhAr)$ (**3**)³⁹ и $Cr_2Zr(Cl)(N_2CPhAr)$ (**33**)⁸⁵ также легко подвергаются гидролизу до соответствующего гидразона и оксокомплекса (особенно в щелочной среде).

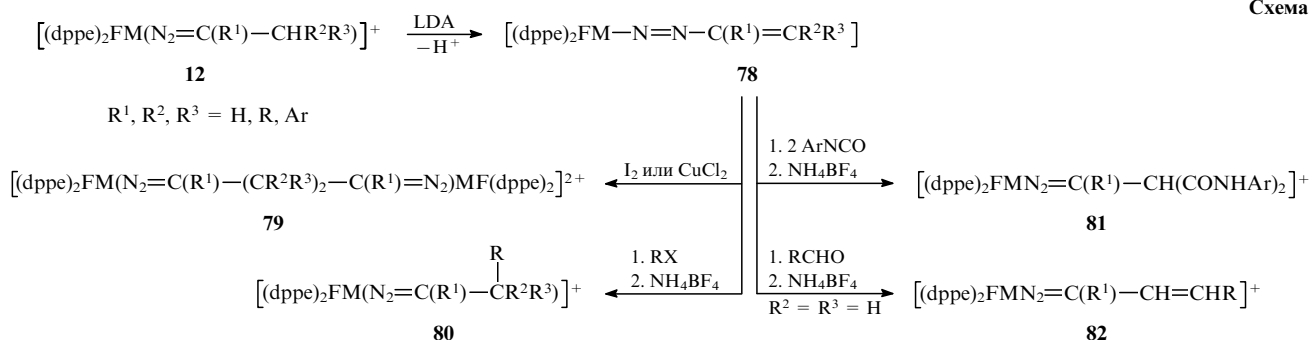
При взаимодействии катионных вольфрамовых комплексов **12** с избытком *t*-BuOK образуется⁴⁶ исходный азотный комплекс **16** (из которого был получен комплекс **15**) и геминальный диэфир **77**. Интересно, что с $MeONa$ аналогичная реакция идет иначе.



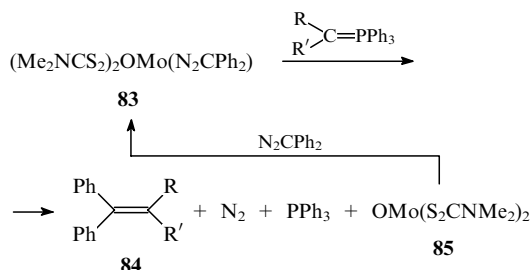
При взаимодействии катионных диазоалкановых комплексов молибдена и вольфрама **12** с сильными основаниями¹⁴⁵ происходит депротонирование диазоалканового лиганда, приводящее к алкенилдиазенидным комплексам **78**. Изучены некоторые реакции алкенилдиазенидных комплексов, в результате которых образуются продукты сочетания **79**, алкилирования **80** и нуклеофильного присоединения α -углерода диазогруппы и H^+ к кратным связям $C=N$ (продукт **81**) и $C=O$ (продукт **82**) (схема 3).

Шварц и сотр.^{15, 17} описали и другую реакцию диазоалкановых комплексов, аналогичную реакции Виттига. В ней диазоалканы, координированные с атомом молибдена, формально выступают как C-электрофилы, что противоположно найденному для диазоалкановых комплексов циркония. Взаимодействием диазоалканового комплекса **83** с разными

Схема 3



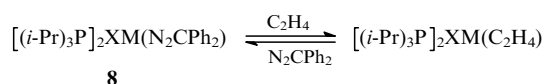
алкилиденфосфинами получены соответствующие алкены **84**. При этом выделяются азот и свободный фосфин и образуется молибденовый комплекс **85**, из которого может быть синтезирован исходный диазоалкановый комплекс **83**.



Полученные олефины идентичны с теми, которые образуются при взаимодействии бензофенона с алкилиденфосфинами. В случае аналогичного комплекса фенилметилдiazометана с несимметрично замещенными алкилиденфосфинами образуются *Z*- и *E*-алкены приблизительно в том же соотношении, что и в классической реакции Виттига (преобладает *Z*-изомер). Однако в отличие от классической реакции Виттига авторы предлагают рассматривать эту реакцию как окислительно-восстановительный процесс.

Реакции диазоалкановых комплексов с алкенами в принципе сходны с приведенными выше реакциями карбенов, полученных из диазоалканов с алкенами (гл. III.2.б). Отличие состоит только в термической устойчивости диазоалкановых комплексов. Диазоалкановые комплексы обычно при нагревании теряют азот, образующийся при этом карбен (электрофил) присоединяется к двойной связи C=C; при этом главным продуктом реакции является замещенный циклопропан. Таким образом реагируют, например, диазофлуореновые комплексы (*t*-BuNC)₂M(N₂Fld) (**5**) (M = Ni, Pd). При взаимодействии этих комплексов с диалкилмалеатом была получена смесь *цис*- и *транс*-изомеров продукта циклопропанирования.¹⁴

Другой тип реакции — взаимодействие дифенилдиазометановых комплексов иридия и родия **8**, при котором происходит вытеснение диазоалканового лиганда.^{29, 37}



M = Ir; X = Me
M = Ph; X = Cl

Замена диазоалканового лиганда на другой описана и при взаимодействии [Rh₂(μ-N₂CRCO₂Et)(CO)₂(dppm)₂] (R = H, CO₂Et) с CO (см.⁷⁶).

В литературе приведены также многочисленные реакции обмена других (не диазоалкановых) лигандов в диазоалкановых комплексах переходных металлов. Но описание этих реакций выходит за рамки данной работы.

В. Заключение

В обзоре приведены и обобщены результаты исследований взаимодействия диазоалканов с комплексами переходных металлов и превращений полученных диазоалкановых комплексов.

Результаты этих реакций многообразны — как по классу лигандов, образующихся из диазоалканов, так и по типу координации последних. Структура полученных продуктов зависит как от характера переходного металла и его валентного состояния, так и от характера самого диазоалкана.

Взаимодействие диазоалкана с комплексом переходного металла обычно сопровождается либо присоединением, либо внедрением самого диазоалкана или образующегося из него карбена.

Диазокомплексы охарактеризованы помимо основных структурных параметров фрагмента MN₂C, их химическим поведением — термическими превращениями, взаимодействием с различными реагентами. Выявлены основные отличия в структуре и свойствах диазолигандов и свободных диазоалканов.

Необходимо отметить, что вследствие сложности и многообразия процессов взаимодействия диазоалканов с комплексами переходных металлов и превращений полученных продуктов, исследования в этой области несистематичны и приведенные результаты не всегда достаточно достоверны.

Упомянутые выше реакции могут служить удобными методами синтеза ценных классов комплексов, прежде всего гидразонатных, алкилдиазеновых, карбеновых и алкильных.

Литература

1. J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards. *Chem. Rev.*, **78**, 589 (1978)
2. J. Chatt, R. L. Richards. *J. Organomet. Chem.*, **239**, 65 (1982)
3. W. A. Herrmann. *Adv. Organomet. Chem.*, **20**, 159 (1982)
4. W. A. Herrmann. *Pure Appl. Chem.*, **54**, 65 (1982)
5. A. Albin, H. Kisch. *Top. Curr. Chem.*, **65**, 105 (1976)
6. H. M. Niemeyer. In *The Chemistry of the Diazonium and Diazo Groups*, Pt. 1. (Ed. S. Patai). Wiley, New York, 1978. P. 231
7. W. A. Herrmann. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 319 (1983)
8. D. Sutton. *Chem. Rev.*, **93**, 995 (1993)
9. S. Otsuka, A. Nakamura, T. Koyama, Y. Tatsuno. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1105 (1972)
10. S. Otsuka, A. Nakamura, T. Koyama, Y. Tatsuno. *Liebigs Ann. Chem.*, 626 (1975)
11. K. D. Schramm, J. A. Ibers. *Inorg. Chem.*, **19**, 2441 (1980)
12. S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1918 (1982)
13. J. Martin, C. Moise. *J. Organomet. Chem.*, **193**, C57 (1980)
14. A. Nakamura, T. Yoshida, M. Cowie, S. Otsuka, J. A. Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2108 (1977)
15. J. A. Smegal, I. K. Meier, J. Schwartz. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1322 (1986)
16. M. H. Chisholm, J. A. Heppert, J. C. Huffman, C. D. Ontiveros. *Organometallics*, **8**, 976 (1989)
17. G. M. Arvanitis, J. Smegal, I. Meier, A. C. C. Wong, J. Schwartz, D. Van Engen. *Organometallics*, **8**, 2717 (1989)
18. M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, A. L. Ratermann. *Inorg. Chem.*, **23**, 2303 (1984)
19. S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1015 (1982)
20. J. F. Leboeuf, J. C. Leblanc, C. Moise. *J. Organomet. Chem.*, **364**, C22 (1989)
21. G. I. Nikonov, M. Putala, A. I. Zinin, N. B. Kazennova, D. A. Lemenovskii, A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **452**, 87 (1993)
22. D. A. Lemenovskii, M. Putala, G. I. Nikonov, N. B. Kazennova, D. S. Yufit, Yu. T. Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **454**, 123 (1993)
23. A. Nakamura, M. Aotake, S. Otsuka. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3456 (1974)
24. J. Clemens, M. Green, F. G. A. Stone. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1620 (1973)
25. A. J. L. Pombeiro, R. L. Richards. *Monatsh. Chem.*, **123**, 749 (1992)
26. M. Cowie, S. J. Loeb, I. R. McKeer. *Organometallics*, **5**, 854 (1986)
27. K. D. Schramm, J. A. Ibers. *Inorg. Chem.*, **19**, 1231 (1980)
28. K. D. Schramm, J. A. Ibers. *Inorg. Chem.*, **19**, 2435 (1980)
29. L. Brandt, J. Wolf, H. Werner. *J. Organomet. Chem.*, **444**, 235 (1993)
30. G. L. Hillhouse, B. L. Haymore. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1537 (1982)
31. B. L. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, A. F. Hill, U. Thewalt, B. Wolf. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 408 (1986)
32. H. F. Klein, H. F. Ellrich, B. Hammerschmitt, U. Koch, G. Cordier. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **45**, 1291 (1990)
33. D. K. Schramm, J. Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2932 (1978)
34. W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, M. L. Ziegler, P. Wulknitz. *Chem. Ber.*, **114**, 276 (1981)
35. W. A. Herrmann. *J. Organomet. Chem.*, **84**, C25 (1977)
36. S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7295 (1983)

37. J. Wolf, L. Brandt, A. Fries, H. Werner. *Angew. Chem.*, **102**, 584 (1990); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 590 (1990)
38. B. Bogdanovic, M. Kröner, W. Günther. *Liebigs Ann. Chem.*, **699**, 1 (1966)
39. E. Stankovich, M. Putala, G. I. Nikonov, D. A. Lemenovskii, E. V. Avtomonov. *J. Organomet. Chem.*, in press (1994)
40. A. Watakabe, T. Takahashi, D.-M. Jin, I. Yokotake, Y. Uchida, M. Hidai. *J. Organomet. Chem.*, **254**, 75 (1983)
41. Y. Mizobe, Y. Uchida, M. Hidai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1781 (1980)
42. P. C. Bevan, J. Chatt, M. Hidai, G. J. Leigh. *J. Organomet. Chem.*, **160**, 165 (1978)
43. M. Hidai, Y. Mizobe, Y. Uchida. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7824 (1976)
44. M. Hidai, Y. Mizobe, M. Sato, T. Kodama, Y. Uchida. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5740 (1978)
45. Y. Mizobe, R. Ono, Y. Uchida, M. Hidai, M. Tezuka, S. Mone, A. Tsuchiya. *J. Organomet. Chem.*, **204**, 377 (1981)
46. R. Ben-Shoshan, J. Chatt, G. J. Leigh, W. Hussain. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 771 (1980)
47. R. Ben-Shoshan, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh. *J. Organomet. Chem.*, **112**, C9 (1976)
48. R. A. Head, P. B. Hitchcock. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1150 (1980)
49. J. Chatt, P. C. Bevan, R. A. Head, P. B. Hitchcock, G. J. Leigh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 509 (1976)
50. P. C. Bevan, J. Chatt, A. A. Diamantis, R. A. Head, G. A. Heath, G. J. Leigh. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1711 (1977)
51. M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, A. L. Ratermann. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1229 (1981)
52. M. D. Curtis, L. Messerle. *Organometallics*, **6**, 1713 (1987)
53. L. Messerle, M. D. Curtis. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 889 (1982)
54. K. Weidenhammer, M. L. Ziegler. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **457**, 174 (1979)
55. I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 385 (1986)
56. T. Aoshima, A. Tamura, Y. Mizobe, M. Hidai. *J. Organomet. Chem.*, **435**, 85 (1992)
57. J. Chatt, R. A. Head, P. B. Hitchcock, W. Hussain, G. J. Leigh. *J. Organomet. Chem.*, **133**, C1 (1977)
58. M. Hidai, K. Komori, T. Kodoma, D.-M. Jin, T. Takahashi, S. Sugiura, Y. Uchida, Y. Mizobe. *J. Organomet. Chem.*, **272**, 155 (1984)
59. H. Oshita, Y. Mizobe, M. Hidai. *Organometallics*, **11**, 4116 (1992)
60. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1 (1987)
61. J. B. Moffat. In *The Chemistry of the Diazonium and Diazo Groups*, Pt. 1. (Ed. S. Patai). Wiley, New York, 1978. P. 1
62. S. Sorriso. In *The Chemistry of the Diazonium and Diazo Groups*, Pt. 1. (Ed. S. Patai). Wiley, New York, 1978. P. 95
63. L. K. Bell, W. A. Herrmann, G. W. Kriechbaum, H. Pfisterer, M. L. Ziegler. *J. Organomet. Chem.*, **240**, 381 (1982)
64. J. J. D'Errico, L. Messerle, M. D. Curtis. *Inorg. Chem.*, **22**, 849 (1983)
65. M. D. Curtis, L. Messerle, J. J. D'Errico, W. D. Butler, M. S. Hay. *Organometallics*, **5**, 2283 (1986)
66. W. A. Herrmann, L. K. Bell. *J. Organomet. Chem.*, **239**, C4 (1982)
67. W. A. Herrmann, L. K. Bell, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl. *J. Organomet. Chem.*, **247**, 39 (1983)
68. L. Messerle, M. D. Curtis. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7789 (1980)
69. W. A. Herrmann, G. W. Kriechbaum, M. L. Ziegler, H. Pfisterer. *Angew. Chem.*, **94**, 713 (1982)
70. A. D. Clauss, J. R. Shapley, S. R. Wilson. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7387 (1981)
71. W. A. Herrmann, B. Menjyn, E. Herdtweck. *Organometallics*, **10**, 2134 (1991)
72. D. Nucciarone, N. J. Taylor, A. J. Carty. *Organometallics*, **5**, 2565 (1986)
73. Г. И. Никонов, М. Путала, Г. П. Брусова, Н. Б. Казеннова, Д. А. Леменовский. *Изв. АН. Сер. хим.*, в печати (1994)
74. М. Путала, Д. А. Леменовский. Неопубликованные результаты.
75. W. A. Herrmann, I. Schweizer. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **33**, 911 (1978)
76. C. Woodcock, R. Eisenberg. *Organometallics*, **4**, 4 (1985)
77. G. M. Arvanitis, J. Schwartz, D. Van Engen. *Organometallics*, **5**, 2157 (1986)
78. D. L. Hughes, I. A. Latham, G. J. Leigh. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 393 (1986)
79. P. J. Walsh, M. J. Carney, R. G. Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6343 (1991)
80. M. M. Bagga, P. E. Baikie, O. S. Mills, P. L. Pauson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1106 (1967)
81. W. A. Herrmann, G. Ihl. *J. Organomet. Chem.*, **251**, C1 (1983)
82. R. Serrano, J. C. Flores, P. Royo, M. Mena, M. A. Pellinghelli, A. Tiri-picchio. *Organometallics*, **8**, 1404 (1989)
83. S. Gambarotta, M. Basso-Bert, A. Chiesi-Villa, C. Guastini. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 374 (1982)
84. S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini. *Inorg. Chem.*, **22**, 2029 (1983)
85. Е. В. Автомонов, Д. А. Леменовский. Неопубликованные результаты.
86. E. Hey, F. Weller. *Chem. Ber.*, **121**, 1207 (1988)
87. G. A. Vaughan, G. L. Hillhouse, A. L. Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7994 (1990)
88. M. R. Churchill, H. J. Wasserman. *Inorg. Chem.*, **20**, 2905 (1981)
89. K. Burgess, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 263 (1982)
90. T. Jenke, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink. *J. Organomet. Chem.*, **391**, 395 (1990)
91. T. Jenke, U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink. *J. Organomet. Chem.*, **414**, C28 (1991)
92. M. L. McKee. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7957 (1990)
93. M. L. Lappert, J. S. Poland. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1061 (1969)
94. W. A. Herrmann. *Angew. Chem.*, **87**, 358 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 355 (1975)
95. W. A. Herrmann, H. Biersack. *Chem. Ber.*, **110**, 896 (1977)
96. G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, W. A. Herrmann. *Inorg. Chem.*, **18**, 2423 (1979)
97. W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer. *Angew. Chem.*, **88**, 379 (1976)
98. W. A. Herrmann, H. Biersack, K. K. Mayer, B. Reiter. *Chem. Ber.*, **113**, 2655 (1980)
99. W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Biersack, K. K. Mayer, R. D. Minard. *Angew. Chem.*, **88**, 191 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 164 (1976)
100. D. Nuel, F. Dahan, R. Mathieu. *Organometallics*, **5**, 1278 (1986)
101. J. Clemens, R. E. Davis, M. Green, J. D. Oliver, F. G. A. Stone. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1095 (1971)
102. J. Clemens, M. Green, F. G. A. Stone. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 93 (1974)
103. J. Formiès, B. Menjón, N. Gómez, M. Tomás. *Organometallics*, **11**, 1187 (1992)
104. M. A. Gallop, C. E. F. Rickard, W. R. Roper. *J. Organomet. Chem.*, **395**, 333 (1990)
105. P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. Perez, J. L. Serrano. *Organometallics*, **9**, 555 (1990)
106. И. Н. Бусыгина, Т. А. Стромнова, С. Б. Капер, А. С. Анцышкіна, М. А. Порай-Кошиц, С. Г. Сахаров, И. И. Моисеев. *Металлоорг. химия*, **3**, 312 (1990)
107. M. A. Gallop, C. E. F. Rickard, W. R. Roper. *J. Organomet. Chem.*, **269**, C21 (1984)
108. И. А. Тихонова, В. Б. Шур, М. Е. Вольпин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **25**, 229 (1976)
109. M. Schölkopf, N. Rieber. *Chem. Ber.*, **102**, 488 (1969)
110. J. Lorberth. *J. Organomet. Chem.*, **27**, 303 (1971)
111. J. Lorberth, F. Schmock, G. Lange. *J. Organomet. Chem.*, **54**, 23 (1973)
112. S.-I. Murahashi, Y. Kitani, T. Hosokawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 450 (1979)
113. S. I. Murahashi, Y. Kitani, T. Uno, T. Hosokawa, K. Miki, T. Yonezawa, N. Kasai. *Organometallics*, **5**, 356 (1986)
114. M. J. Menu, P. Desrosiers, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave. *Organometallics*, **6**, 1822 (1987)
115. M. J. Menu, G. Crocco, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave. *Organometallics*, **7**, 2231 (1988)
116. H. Siebald, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave. *J. Organomet. Chem.*, **438**, 83 (1992)
117. A. F. Hill, W. R. Roper, J. Waters, A. H. Wright. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5939 (1983)

118. W.A.Herrmann, J.Plank, G.W.Kriechbaum, M.L.Ziegler, H.Pfisterer, J.L.Atwood, R.D.Rogers. *J. Organomet. Chem.*, **264**, 327 (1984)
119. W.Kalcher, W.A.Herrmann, C.Pahl, M.L.Ziegler. *Chem. Ber.*, **117**, 69 (1984)
120. W.A.Herrmann, C.Weber, M.L.Ziegler, C.Pahl. *Chem. Ber.*, **117**, 875 (1984)
121. W.A.Herrmann, G.W.Kriechbaum, C.Bauer, B.Konmbours, H.Pfisterer, E.Guggolz, M.L.Ziegler. *J. Organomet. Chem.*, **262**, 89 (1984)
122. W.A.Herrmann, C.Bauer, J.M.Huggins, H.Pfisterer, M.L.Ziegler. *J. Organomet. Chem.*, **258**, 81 (1983)
123. W.A.Herrmann, M.Flöel, C.Weber, J.L.Hubbard, A.Schäfer. *J. Organomet. Chem.*, **286**, 369 (1985)
124. W.A.Herrmann, C.Weber, M.L.Ziegler, O.Serhadli. *J. Organomet. Chem.*, **297**, 245 (1985)
125. M.J.Chetcutti, B.E.Grant, P.E.Fanwick. *Organometallics*, **9**, 1345 (1990)
126. W.A.Herrmann, G.W.Kriechbaum, C.Bauer, E.Guggolz. *Angew. Chem.*, **93**, 838 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 815 (1975)
127. W.A.Herrmann, J.M.Huggins, B.Reiter, C.Bauer. *J. Organomet. Chem.*, **214**, C19 (1981)
128. A.A.Kazi, A.A.Frew, B.R.Lloyd, L.Manojlovic'-Muir, K.W.Muir, R.J.Puddephatt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 614 (1982)
129. J.R.Shapley, A.C.Sievert. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6975 (1981)
130. И.Н.Бусыгина, Т.Стримова, Д.И.Кочубей, М.Я.Ботников, И.И.Моисеев. *Металлоорг. химия*, **4**, 69 (1991)
131. W.Ando. In *The Chemistry of the Diazonium and Diazo Groups. Pt. 1.* (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1978. P.366
132. J.Cooke, W.R.Cullen, M.Green, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 170 (1968)
133. J.Cooke, W.R.Cullen, M.Green, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc., (A)*, 1872 (1969)
134. F.D.Mango, I.Dvoretzky. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1654 (1966)
135. R.C.Brady, R.Pettit. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6181 (1980)
136. S.M.Breckenridge, S.A.McLaughlin, N.J.Taylor, A.J.Carty. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1718 (1991)
137. D.Nucciarone, N.J.Taylor, A.J.Carty. *Organometallics*, **3**, 177 (1984)
138. M.Sakurada, M.Kajitani, K.Dokhi, T.Akiyama, A.Sugimori. *J. Organomet. Chem.*, **423**, 141 (1992)
139. L.S.Hegedus. *J. Organomet. Chem.*, **422**, 301 (1992)
140. Е.А.Шапино, А.Б.Дяткин, О.М.Нефедов. *Успехи химии*, **62**, 485 (1993)
141. M.Cowie, I.R.McKeer, S.J.Loeb, M.D.Gauthier. *Organometallics*, **5**, 860 (1986)
142. J.M.Arvanitis, J.Schwartz. *Organometallics*, **6**, 421 (1987)
143. A.F.Hegarty. In *The Chemistry of the Diazonium and Diazo Groups, Pt. 1.* (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1978. P.571
144. F.N.N.Carvalho, A.J.L.Pombeiro, O.Orama, U.Schubert, C.J.Pickett, R.L.Richards. *J. Organomet. Chem.*, **240**, C18 (1982)
145. Y.Ishii, H.Miyagi, S.Jitsukuni, H.Seino, B.S.Harkness, M.J.Hidai. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9890 (1992)

THE REACTIONS OF DIAZOALKANES WITH TRANSITION METALS COMPLEXES

M.Putala, D.A.Lemenovskii

Comenius University

Mlynská dolina, 84215 Bratislava, Slovakia

M.V.Lomonosov Moscow State University

Vorob'evy Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-5546

The reactions of diazoalkanes with transition metal complexes and consequent diazoalkane complexes transformations are described. They are classified based on supposed mechanism and structure of obtained products. Basical structural parameters of diazolidands are given.

Bibliography — 145 references.

Received 15th February 1993