

Металлопромотируемые реакции оксимов

Д.А.Гарновский, В.Ю.Кукушкин

Южный научный центр Российской академии наук

344006 Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41, факс (863) 243–4667

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26, факс (812) 428–6939

Систематизированы литературные данные по металлопромотируемым реакциям оксимов. Основное внимание уделено реакциям, которые служат удобными методами синтеза различных органических соединений или моделями для интерпретации механизмов каталитических процессов, а также реакциям, в результате которых генерируются новые лигандные системы.

Библиография — 182 ссылки.

Оглавление

I. Введение	125
II. Реакции, сопровождающиеся разрушением фрагмента $C=NOH$	126
III. Реакции, протекающие с сохранением фрагмента $C=NOH$	132
IV. Другие реакции оксимов с участием комплексов металлов	135
V. Заключение	137

I. Введение

Неизменный интерес к проблеме реакционной способности лигандов обусловлен, в первую очередь, необходимостью интерпретации механизмов гомогенных металлокатализируемых процессов (в том числе промышленно значимых), в которых активация субстрата достигается в результате его координации к металлоцентру. Как правило, при этом происходит резкое изменение свойств субстрата, в частности, меняются его электрофильность (или нуклеофильность), кислотность или окислительно-восстановительные свойства. Все это приводит к изменению реакционной способности лигандов, вплоть до возможности осуществления таких химических превращений, которые не реализуются для них в свободном состоянии. В обзорных статьях и книгах^{1–25}, в той или иной мере касающихся реакций лигандов, наибольшее внимание уделяется комплексам, содержащим «простые» (имеющие один реакционный центр) лиганды: гидрид,¹¹ карбонил,¹² алкены,¹³ азот,¹⁴ азиды,¹⁵ цианид,¹⁶ нитрозил,¹⁷ нитрилы,^{18,19} изонитрилы,²⁰ амины,²¹ сульф-оксиды,²² сульфиды и тиолы,²³ псевдогалогениды²⁴ и

фосфины.²⁵ Их химические превращения служат моделями для изучения некоторых каталитических процессов и органических реакций, протекающих в присутствии комплексов металлов.

В отличие от перечисленных выше лигандов, координированные оксимы содержат три реакционных центра (атомы C, N и O) и OH-группу, кислотность которой резко возрастает при координации.²⁶ Для них возможно осуществление практически всех типов металлопромотируемых превращений: нуклеофильных и электрофильных реакций, внутримолекулярных окислительно-восстановительных взаимодействий, темплатных синтезов,^{27,28} металлоиндуцируемой перегруппировки Бекмана и др.

Большой экспериментальный материал по всем этим превращениям, а также по металлокатализируемым процессам с участием оксимов и их комплексов, нашел отражение в целом ряде обзорных статей.^{29–37} Однако данная проблема не теряет своей актуальности, что косвенно подтверждается большим количеством публикаций, появившихся в последнее время. Новые работы в совокупности с необобщенными ранее результатами позволяют по-новому взглянуть на металлоактивируемые реакции оксимов.

При систематизации разнообразных металлопромотируемых реакций оксимов мы руководствовались прежде всего сохранностью или распадом оксимного фрагмента $C=NOH$ в процессе координации. По этому признаку все реакции разделены на две большие группы.

К первой группе относятся превращения, сопровождающиеся разрывом связей $O-N$, $O-H$ и $C=N$. В пределах этой группы реакции подразделяют на две подгруппы: реакции, не сопровождающиеся окислительно-восстановительными превращениями (к ним относятся прежде всего реакции присоединения или отщепления молекул воды), и реакции, в которых имеют место окислительно-восстановительные переходы.

Д.А.Гарновский. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела физической и органической химии ЮНЦ РАН.
E-mail: garn@ipoc.rsu.ru

В.Ю.Кукушкин. Доктор химических наук, профессор химического факультета СПбГУ. Телефон: (812) 428–4582,
e-mail: kukushkin@VK2100.spb.edu

Область научных интересов авторов: координационная химия, реакционная способность лигандов, химия платиновых металлов, органический синтез с участием комплексов металлов, электрохимический синтез комплексных соединений.

Дата поступления 1 февраля 2005 г.

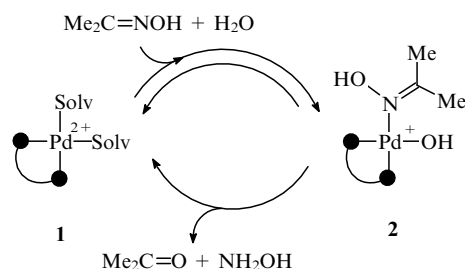
Металлопромотируемые реакции оксимов, протекающие с сохранением фрагмента $C=NOH$, идут, в основном, с участием атома кислорода (реже, N и C) оксима и представляют собой реакции нуклеофильного присоединения к субстратам, содержащим кратные связи. Сюда же относятся реакции, протекающие с участием периферийных групп в оксимных и оксиматных комплексах.

II. Реакции, сопровождающиеся разрушением фрагмента $C=NOH$

1. Металлопромотируемый гидролиз оксимов

Ниже рассмотрены примеры металлопромотируемого гидролитического расщепления оксимов, протекающего без изменения степени окисления атома азота.

В работе³⁸ был исследован каталитический процесс гидролиза ацетонооксида в присутствии комплексов $cis-[Pd(en)(Solv)_2]^{2+}$ или $cis-[Pd(dtod)(Solv)_2]^{2+}$ (**1**) (en — этилендиамин, dtod — 3,6-дитиаоктан-1,8-диол, Solv — H_2O или $(CD_3)_2CO$). Изучена также кинетика этого процесса и предложен механизм катализируемого палладием гидролиза ацетонооксида.

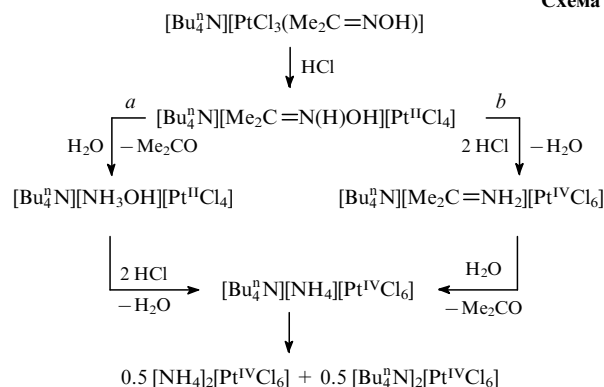


На первой стадии процесса происходит координация оксима и гидроксид-иона палладием с образованием комплекса **2**. На второй стадии активированная за счет координации с металлом связь $C=N$ подвергается внутримолекулярной нуклеофильной атаке гидроксидным лигандом, в результате которой происходит ее гидролитическое расщепление, сопровождающееся образованием ацетона. Последней, лимитирующей, стадией является выделение гидроксил-амина в результате диссоциации его комплекса с $Pd(II)$, что значительно снижает эффективность каталитического процесса (число оборотов катализатора не превышает 4). Образование ацетона и гидроксил-амина (свободного и координированного) было подтверждено данными спектроскопии ЯМР.

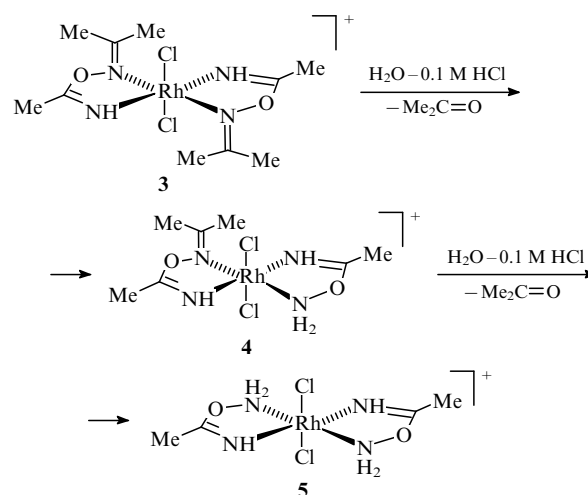
Выдерживание комплекса $[Bu_4N][PtCl_3(Me_2C=NOH)]$ в растворе концентрированной соляной кислоты при комнатной температуре в течение 30 сут приводит к образованию двух продуктов — $[NH_4]_2[PtCl_6]$ и $[Bu_4N]_2[PtCl_6]$,³⁹ — что, по мнению авторов, является результатом последовательного протекания окислительно-восстановительного и гидролитического процессов. На схеме 1 представлены два альтернативных пути протекания процесса: 1) кислотный гидролиз оксима в составе исходного комплекса и последующее внутримолекулярное окисление $Pt(II)$ до $Pt(IV)$ образующимся катионом $[NH_3OH]^+$ (путь *a*); 2) окислительное дезоксигенирование оксима с последующим гидролизом образовавшегося иминиевого фрагмента (путь *b*).

Однако однозначных доказательств в пользу того или другого механизма получено не было. Тем не менее необходимо отметить, что как гидролиз, так и окислительное дезоксигенирование ацетонооксида в данном случае промотируются платиной(II).

Схема 1



При изучении поведения иминок комплексов родия, образовавшихся в результате нуклеофильного присоединения ацетонооксида к нитрильным комплексам родия(III), было обнаружено,⁴⁰ что при pH 1 и 80°C гидролизу подвергается оксимный фрагмент иминолиганда, в то время как иминный фрагмент[†] в этих же условиях проявляет аномально высокую устойчивость, т.е. $Rh(III)$ селективно активирует связь $C=N$ оксимного фрагмента.



Изучение данной реакции с помощью метода ЯМР 1H показало, что в течение 36 ч исходный комплекс **3** полностью переходит в смешанно-лигандный продукт **4**. При этом было зафиксировано выделение ацетона. При выдерживании комплекса **4** в тех же условиях в течение 4 недель происходит гидролиз второго иминолиганда и образование нового бисхелатного комплекса **5**, который был выделен и структурно охарактеризован. Следует отметить, что без добавления HCl реакция протекает быстрее, но с гораздо меньшей селективностью. Большое количество примесей, образующихся в этом случае, не позволяет выделить соединения **4** и **5** в индивидуальном состоянии.

Аналогично ведут себя и иминоксиминовые комплексы технеция.⁴¹

2. Дегидратация оксимов

Синтез нитрилов путем дегидратации соответствующих альдоксимов давно и успешно используется в органической

[†] Известно, что некоординированные имины легко гидролизуются даже при низких значениях pH.

химии,^{42,43} однако количество примеров металлопромотируемого превращения $R(H)C=NOH$ в RCN невелико.

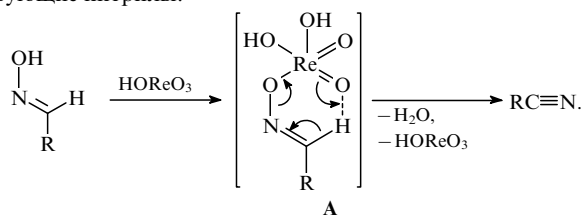
Так, описан синтез двух осмиевых нитрильных комплексов $[(\eta^6-C_6H_6)OsH(NCR)(PMeBu_2)]^+$ ($R = Me, Ph$) действием альдоксимо $R(H)C=NOH$ на $[(\eta^6-C_6H_6)OsH(PMeBu_2)]$ в присутствии соли $AgPF_6$, которая используется для связывания иодида лиганда.⁴⁴ Нитрильные комплексы вольфрама $[W(NCR)(CO)_5]$ ($R = Me, Ph, C_6H_4OMe-p$) были получены из соответствующих альдоксимо и $[W(THF)(CO)_5]$.⁴⁵

В результате реакции $RuBr_3$ с бензальдоксимо в 6 М водном растворе HBr был выделен разновалентный рутениевый комплекс $[RuBr(NCPh)_3][RuBr_4(NCPh)_2]$.⁴⁶ Кипячением в хлороформе в течение 5 ч осмиевого ацетонитрильного трехъядерного кластера $[Os_3(CO)_{11}(NCMe)]$ с антрацен-9-карбальдоксимо был получен антраценкарбонитрильный комплекс $[Os_3(CO)_{11}(NCC_{14}H_9)]$ с выходом 46%.⁴⁷ Во всех рассмотренных работах^{44–47} предполагается образование на начальной стадии реакции интермедиатов с N-координированным оксимо. В результате координации с металлом электронная плотность на атоме азота альдоксима возрастает (за счет дативного взаимодействия заполненных d-орбиталей металла с вакантными π^* -орбиталями лиганда), что облегчает разрыв связи N—O, последующую дегидратацию и образование нитрила.

Осуществлен ряд работ по дегидратации оксимо с использованием комплексов Ru и Os . Известно, что эти металлоцентры имеют ярко выраженное сродство к нитрилам. Повидимому, образование чрезвычайно устойчивых нитрильных комплексов и является одной из основных движущих сил реакции. Косвенным подтверждением последнего положения служат данные работы⁴⁸, в которой показано, что взаимодействие рутениевого комплекса $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ с кетоксимами $Me(R)C=NOH$ ($R = C(O)Me, C(O)Ph$ и $CH(OH)Ph$) приводит к образованию ацетонитрильного комплекса $[Ru(NH_3)_5(NCMe)]^{2+}$ и элиминированию ROH . Сродство $Ru(II)$ к нитрилу настолько велико, что становится выгодным даже расщепление связи C—C в кетоксиме.

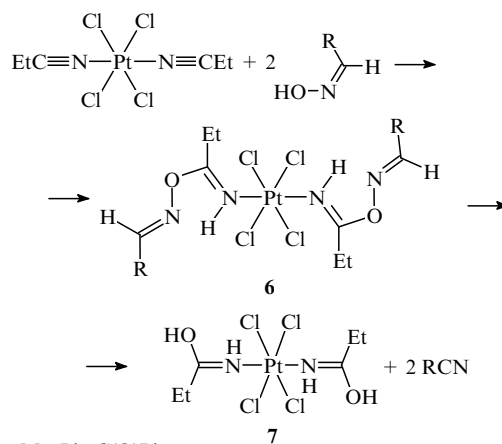
Аттанаси с сотр.⁴⁹ показал, что при кипячении альдоксимо в ацетонитриле в присутствии каталитических количеств $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ с хорошими выходами (85–98%) образуются соответствующие нитрилы. Кипячение бензальдоксима с AlI_3 , взятых в мольном соотношении 1 : 2, в ацетонитриле в течение 2 ч позволило получить бензонитрил с выходом 92%.⁵⁰ В присутствии трифторметансульфонатов титана ($TiCl_3(OTf)^{51}$) и индия ($In(OTf)_3^{52}$) альдоксимо в мягких условиях дегидратируются с образованием соответствующих нитрилов. Для превращения альдоксимо в нитрилы используется также гетерогенный рутениевый катализатор, полученный адсорбцией $[RuCl_2L_2]$ (L — *n*-цимен) на активированном угле⁵³ или молекулярных ситах.⁵⁴

Азеотропной перегонкой в толуоле или мезитиле в присутствии каталитических количеств перрениевой кислоты $HOReO_3$ (1 мол.%, водный раствор) различные альдоксимо превращаются в соответствующие нитрилы менее чем за 1 ч с выходом > 95%.⁵⁵ Возможный механизм реакции основан на нуклеофильном присоединении альдоксимо к рению с образованием шестичленных M,H-циклических интермедиатов **A**, в результате расщепления которых выделяются соответствующие нитрилы:



Из литературы известно также о твердофазной дегидратации оксимных лигандов в составе комплексов.^{56–58} Совокупностью методов ТГА и масс-спектрометрии установлено,⁵⁶ что комплекс меди $[Cu\{2-OC_6H_4C(Ph)=NOH\}_2]$ разлагается при нагревании с образованием $PhCN$. При пиролизе диметилглиоксиматного и циклогександион-1,2-диоксиматного комплексов $Co(II)$ были получены ацетонитрил и гександинитрил соответственно.⁵⁷ В интервале температур от 160 до 200°C бис(салицилальдоксимат) свинца(II) распадается с образованием нитрильного комплекса $[NCC_6H_4OPb]_2O$ и выделением воды.⁵⁸ К сожалению, образование этого продукта было подтверждено только данными элементного анализа.

Описан пример того, как дегидратация альдоксимо промотируется координированным лигандом. Так, в работе⁵⁹ изучалось нуклеофильное присоединение альдоксимо $R(H)C=NOH$ к нитрильному комплексу платины(IV) $trans-[PtCl_4(NCEt)_2]$, приводящее к иминоацильным (имидатным) производным $trans-[PtCl_4\{HN=C(Et)ON=CHR\}_2]$ (**6**).



$R = Me, Ph, C(O)Ph$.

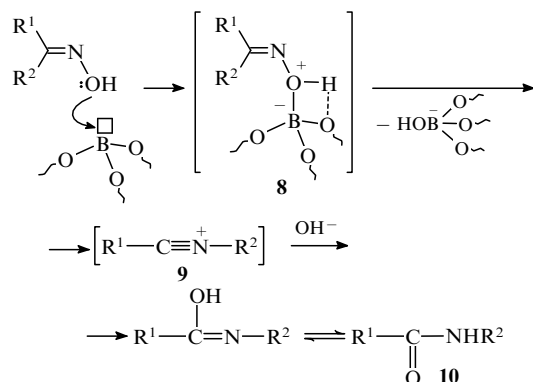
Комплексы **6** при выдерживании в растворе в течение длительного времени распадаются с образованием пропионамидного комплекса $Pt(IV)$ **7** (в котором амид стабилизирован в имидовой форме) и соответствующих нитрилов, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C , тонкослойной хроматографии и результатами масс-спектрометрических измерений. Сопоставляя результаты работ^{47,59}, можно предположить, что и в случае кластеров Os (см. выше⁴⁷) реакция протекает через образование иминоацильного осмиевого интермедиата, при распаде которого образуется антрацен-9-карбонитрил, в дальнейшем реагирующий с Os .

3. Металлопромотируемая перегруппировка Бекмана

Перегруппировка Бекмана до сих пор является наиболее простым и доступным методом конверсии оксимо в соответствующие амиды как в препаративной, так и в промышленной[‡] химии.^{60,61} В качестве катализаторов этого превращения обычно используют сильные кислоты Бренстеда или кислоты Льюиса.

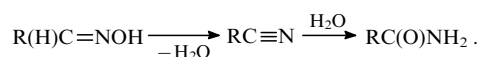
Механизм действия кислот Льюиса был изучен на примере борофосфатных соединений.⁶² Первой стадией процесса является взаимодействие оксимо с борофосфатами с образованием интермедиата **8** (схема 2), стабилизированного водородной связью. При распаде последнего образуется нитриловый катион **9**, который, взаимодействуя с гидроксид-ионом, дает амид **10**.

[‡] Таким путем в промышленности получают ω -капролактам.



Перегруппировку оксимов в амиды могут катализировать также ионы металлов. Так, в присутствии CuCl_2 осуществлен синтез бензамида из бензальдоксима.⁶³ Позже было показано,⁶⁴ что оксими моносахаридов превращаются в амиды соответствующих альдозовых кислот при кипячении в 1,4-диоксане в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Интермедиатами данного превращения являются, по мнению авторов работы⁶⁴, выделенные в ходе реакции оксиматные комплексы меди(II). К сожалению, никаких других экспериментальных данных для интерпретации механизма реакции получено не было.

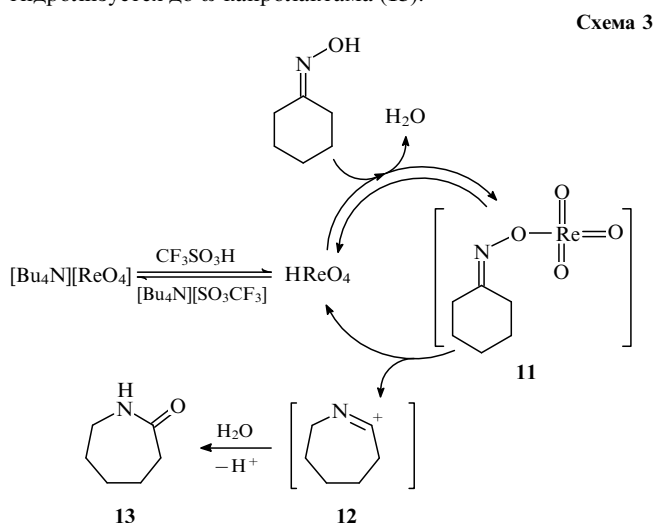
Серия работ^{65–67} посвящена исследованию катализируемой солями никеля(II) перегруппировки Бекмана различных альдоксимов в соответствующие амиды. В частности, в присутствии каталитических количеств $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ альдоксими изомеризуются в ксилоле или воде в амиды. Последние были получены с высокими выходами. В работах^{68,69} на примере перегруппировки серии альдоксимов в соответствующие амиды в присутствии каталитических количеств комплексов $[\text{M}(\text{acac})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Ni}$) или $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{NO}_2)(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ была детально исследована роль металла в этом процессе. Анализ реакционной смеси, состоящей из ацетальдоксима и $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$, с помощью методов ГЖХ и ЯМР ^1H показал присутствие в ней небольшого количества ацетонитрила. При нагревании трехкомпонентной смеси $\text{Me}(\text{H})\text{C}=\text{NOH}-\text{PhCH}_2\text{CN}-[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ ацетальдоксим превращался в ацетонитрил, а фенилацетонитрил — в фенилацетамид. Эти эксперименты позволили авторам работ^{68,69} предложить ступенчатый механизм этих процессов, включающий стадию дегидратации альдоксима до соответствующего нитрила и гидролиз последнего до амида.



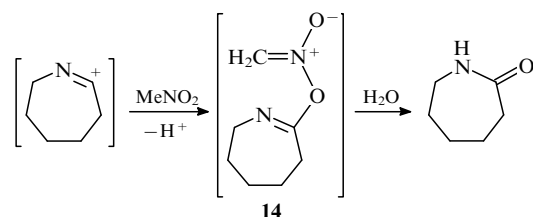
Аналогичный механизм реакции был предложен для описания превращения альдоксимов в амиды в присутствии каталитических количеств комплекса Уилкинсона $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (ДМФА, 150°C).⁷⁰ В последнем случае в ходе процесса также наблюдалось образование незначительных количеств ($\sim 8\%$) нитрилов. Неудавшиеся попытки перегруппировки кетоксимов и *O*-алкилальдоксимов в амиды послужили еще одним аргументом в пользу данного ступенчатого механизма реакции.

В работах^{71,72} было показано, что в результате перегруппировки Бекмана, катализируемой смесью $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{ReO}_4]$ и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, различные кетоксими при кипячении в нитрометане превращаются в амиды, которые были выделены с высокими выходами. В отсутствие $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{ReO}_4]$ реакция не идет. Этот факт позволил предположить, что интермедиатом данного процесса в случае оксима циклогексана является перренат оксима **11** (схема 3), который распадается с обра-

зованием семичленного катиона **12** и HReO_4 . Катион **12** гидролизует до ω -капролактама (**13**).



Для увеличения выхода ω -капролактама в реакционную смесь добавляют $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ для связывания кетона, образующегося в качестве побочного продукта. Использование MeNO_2 в качестве растворителя также увеличивает выход амидов, что объясняется возможностью образования интермедиата **14** — аддукта нитрометана (в аци-нитро-форме) с катионом **12**, — который легко гидролизует до ω -капролактама.



Эффективными катализаторами перегруппировки Бекмана для некоторых кетоксимов оказались $[\text{Yb}(\text{OTf})_3]$ ⁷³ и $[\text{La}(\text{OTf})_3]$.⁷⁴ К сожалению, авторы этих работ не обсуждают роль металла в данном процессе.

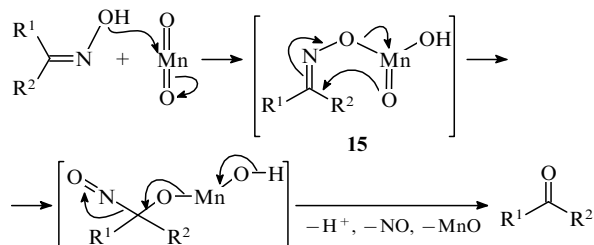
Из анализа опубликованных данных следует, что роль металла в металлопромотируемой перегруппировке Бекмана сводится, с одной стороны, к индуцированию дегидратации альдоксимов, а с другой стороны, к активации образующихся нитрилов к гидролизу и их превращению в амиды (см. обзорную статью⁷⁵, посвященную металлопромотируемому гидролизу нитрилов).

4. Окислительное и восстановительное дезоксимирование

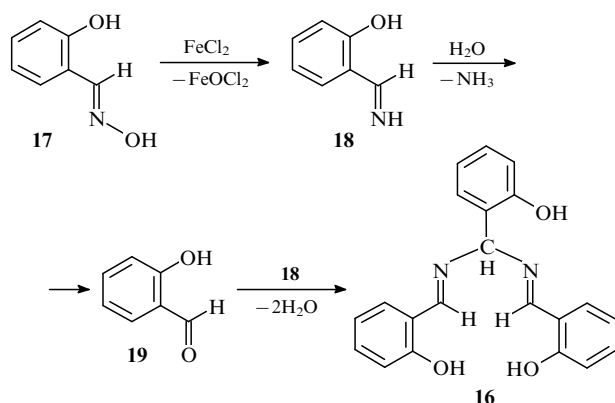
Среди методов превращения оксимов в соответствующие карбонильные соединения наибольший интерес представляют процессы окислительного и восстановительного дезоксимирования, протекающие, в частности, в присутствии различных соединений металлов. Эти реакции сопровождаются изменением степени окисления оксимного атома азота и последующим гидролитическим расщеплением связи $\text{C}-\text{N}$ с образованием карбонильных соединений.

Так, было показано, что процесс окисления различных альд- и кетоксимов в присутствии активированного MnO_2 в апротонных средах (дихлорметан, хлороформ) протекает в мягких условиях (комнатная температура) и приводит к образованию соответствующих карбонильных соединений с очень высокими выходами.⁷⁶ Авторами был предложен

возможный механизм реакции, протекающей с участием металлоцентра. На первой стадии процесса происходит присоединение оксима к MnO_2 с образованием интермедиата **15**, который затем претерпевает [2,3]-сигматропный сдвиг с последующим распадом комплекса и образованием карбонильного соединения:



Примером реакции восстановительного дезоксигенирования может служить взаимодействие хлорида FeCl_2 с салицилальдоксимом в присутствии триэтиламина, в результате которого образуется трехядерный комплекс $[\text{Fe}_3^{\text{III}}(\mu_3\text{-O}).(\mu_2\text{-OPh})]^6+$ (см.⁷⁷). Реакцию проводят в метаноле в атмосфере аргона. Образование 2-[бис(салицилиденимино)метил]фенола (**16**) объясняется восстановительным дезоксигенированием исходного оксима **17** в соответствующий имин **18**, гидролизом имина до салицилового альдегида **19** и конденсацией последнего с имином **18** (соотношение **18**:**19** = 2:1).



Большое число экспериментальных работ, опубликованных по этой тематике до 2001 г., было тщательно проанализировано в обзоре⁷⁸, поэтому в данном обзоре перечислены лишь работы, вышедшие после 2000 г., с указанием применяемого в них окислителя.

В качестве окислителей в реакциях окислительного дезоксигенирования могут использоваться четвертичные гетероциклические галогенхроматы $[\text{HetH}](\text{CrO}_3\text{X})$ (Het — пиридин, метилпиперидин, хиолин; X = Cl, F),^{79–85} $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ в присутствии влажного SiO_2 ,⁸⁶ MnO_2 ,⁸⁷ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$,⁸⁸ LnCl_3 ⁸⁹ и KMnO_4 .⁹⁰

Восстановительное дезоксигенирование оксимов в соответствующие карбонильные соединения с высоким выходом протекает на цинковой пыли в суспензии неосушенного MeCN в присутствии хлоридов вольфрама(VI) и молибдена(VI).⁹¹

Оказалось эффективным применение в реакциях окислительного дезоксигенирования микроволнового облучения. Например, оксимы расщепляются в присутствии BiCl_3 в кипящем ТГФ за 10 ч (выход кетонов — 40%). Эти же реакции в сочетании с микроволновым облучением протекают за несколько минут с высокими выходами, позволяя легко

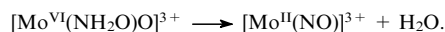
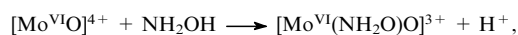
превращать даже такой стерически затрудненный субстрат как камфороксим в соответствующий кетон.⁹²

Таким образом, окислительно-восстановительное дезоксигенирование оксимов протекает с участием широкого круга окислителей или восстановителей и используется как один из методов получения карбонильных соединений.

5. Нитрозилирование металлов с участием оксимов

В предыдущем разделе рассматривался метод получения карбонильных соединений из оксимов в результате окислительно-восстановительного расщепления связи C=N оксимов с участием комплексов металлов. Интермедиатами в этих процессах являются нитрозокомплексы металлов, образующиеся в результате окисления атома азота оксимной группы. В настоящем разделе мы рассмотрим примеры получения стабильных нитрозокомплексов металлов в результате расщепления оксимов. Мы считаем, что эти примеры являются взаимодополняющими, поэтому их рассмотрение в рамках одной статьи будет способствовать более детальному пониманию механизма реакций окислительного дезоксигенирования.

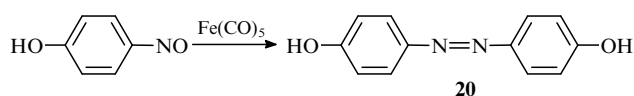
Возможность использования оксимов в качестве нитрозилирующих агентов была продемонстрирована на примере получения нитрозокомплекса молибдена $[\text{Mo}(\text{acac})_2(\text{NO})].\{\text{MeC}(\text{NH}_2)\text{NO}\}]$ путем взаимодействия ацетамидоксима $\text{MeC}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$ с $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ в метаноле при комнатной температуре.⁹³ Структура комплекса подтверждена методом РСА. Нитрозокомплексы были синтезированы также из ацетоноксида и различных оксокомплексов Mo(VI) .⁹⁴ В частности, при кипячении $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ с ацетоноксимом в метаноле в течение 5.5 ч был получен комплекс $[\text{Mo}(\text{acac})_2(\text{NO}).\{\text{Me}_2\text{C}=\text{NO}\}]$. Образование нитрозокомплексов в этих реакциях, по мнению авторов,⁹⁴ объясняется возможным гидролитическим распадом ацетоноксида до гидросиламина с последующим восстановительным нитрозилированием Mo(VI) . Механизм восстановительного нитрозилирования оксокомплексов молибдена гидросиламином в воде, детально исследованный в работе⁹⁵, описывается следующим образом:

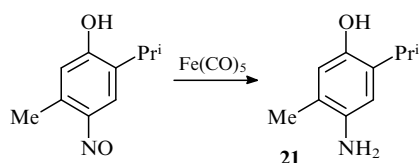


Взаимодействием различных оксимов (ацетальдоксима, ацетоноксида, циклогексанон- и циклопентаноноксида) с $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ был получен нитрозокомплекс рутения(III) $[\text{NH}_4]_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$.^{96,97} Образование во всех случаях одного и того же продукта авторы объясняют металлопротимируемым гидролизом оксимов с выделением гидросиламина и дальнейшим диспропорционированием последнего с образованием нитрозила и иона аммония. Высокое сродство рутения к нитрозильному лиганду является еще одним фактором, способствующим образованию нитрозокомплексов.

6. Восстановительное дезоксигенирование

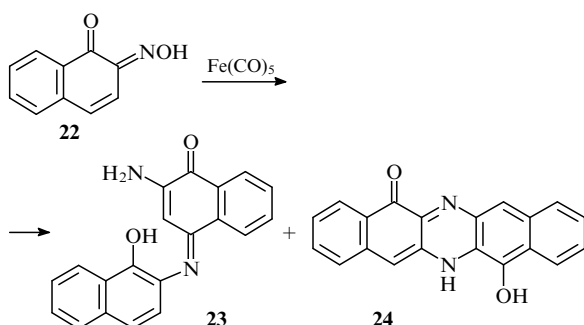
Альпер и Эдвард⁹⁸ показали, что при взаимодействии *n*-нитрозофенолов (таутомерная форма монооксида *n*-хинона) с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образуется 4,4'-дигидроксиазобензол (**20**). В свою очередь, 2-изопропил-5-метил-4-нитрозофенол в этих же условиях превращается в 4-амино-2-изопропил-5-метилфенол **21**.



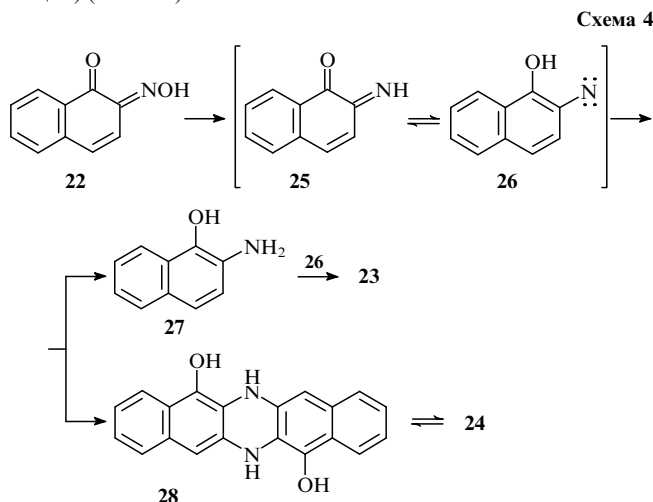


В дальнейшем процесс металлопрототируемого восстановительного дезоксигенирования хинон- и бензохиноноксисов в присутствии Fe(CO)_5 (см.⁹⁹) или трехъядерного карбонильного рутениевого кластера $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (см.¹⁰⁰) был изучен более детально. В обоих случаях реакцию хиноноксисов с карбонилами металлов проводили в кипящем ТГФ в атмосфере аргона.

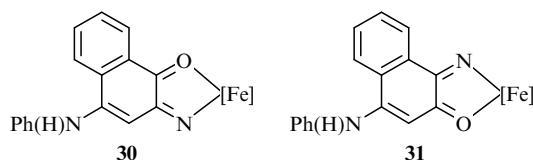
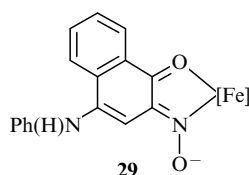
При введении в реакцию с Fe(CO)_5 1,2-нафтохинон-2-оксима (**22**) были получены и идентифицированы 2-амино- N^4 -(1-гидрокси-2-нафтил)-1,4-нафтохинон-4-имин (**23**) и 5-гидроксидибензо[*b*,*l*]феназин-12(6*H*)-он (**24**).



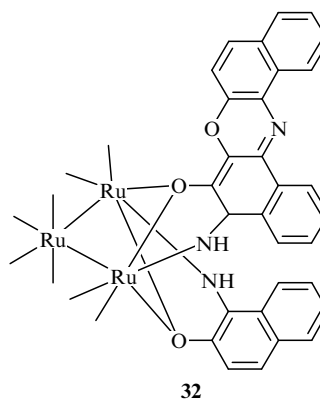
Образование этих продуктов авторы работы⁹⁹ связывают с превращением хиноноксима (в результате дезоксигенирования) в хинонимин **25** с последующим возможным образованием нитренового интермедиата **26**, который легко превращается в аминафтол **27** (за счет отрыва протона) или в дигидроксипроизводное феназина **28** (за счет рекомбинации) (схема 4).



В присутствии анилина наряду с соединениями **23** и **24** образуются хиноноксиматный комплекс железа(II) **29** (основной продукт) и незначительные количества изомерных хинониминных комплексов **30** и **31**.

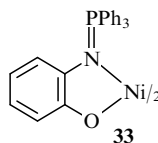


При использовании в аналогичных реакциях $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ основными продуктами взаимодействия являются мооядерные нафтохиноноксиматные комплексы рутения.¹⁰⁰ Кроме них в случае 1,2-нафтохинон-1-оксима удалось выделить смешанно-лигандный кластер **32**.



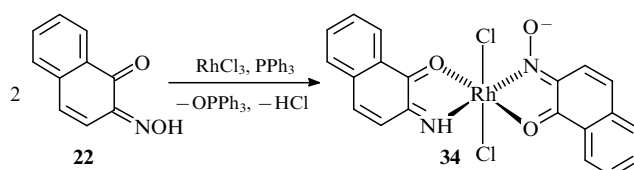
Возникновение двух типов лигандов в кластере **32** авторы работы¹⁰⁰ объясняют дезоксигенированием 1,2-нафтохинон-1-оксима в присутствии $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ с образованием нитренового интермедиата типа **26** и его дальнейшим превращением, сходными с приведенными на схеме 4.

В серии работ^{101–105} исследовано взаимодействие хиноноксиматных комплексов 3d-металлов [Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Fe(III)] с PPh_3 и RNH_2 , в результате которого образуются органические соединения, аналогичные описанным выше (см. схему 4). Необходимо отметить, что при проведении реакций с комплексами Cu(II) и Fe(III)¹⁰¹ удалось зафиксировать лишь смесь неидентифицированных продуктов, в которых металлоцентры находятся в низких степенях окисления. При взаимодействии хиноноксиматного комплекса Ni(II) с PPh_3 ¹⁰⁵ образуется трифенил(*o*-гидроксифенилимино)фосфорановый комплекс **33**.



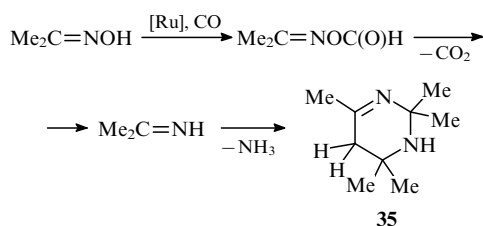
При использовании в реакциях с Fe(CO)_5 кетоксисов, неспособных к таутомеризации в нитрозопроизводные, были выделены либо соответствующие имины,¹⁰⁶ либо кетоны (см.¹⁰⁷).

Взаимодействие $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с 1,2-нафтохинон-2-оксимом (**22**) в присутствии Р- или N-доноров (трифенилфосфина, пиридина или его 4-фенильных производных)¹⁰⁸ приводит к смеси комплексов Rh(III), среди которых был выделен смешанно-лигандный комплекс **34** (структура последнего была установлена методом РСА).

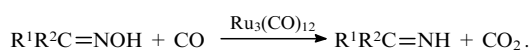


Штайнборн и соавт.³⁹ показали, что диметилглиоксимат родия $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)_2]^-$ (далее обозначен как $[\text{Rh}]^-$) (dmgH_2 — диметилглиоксим) реагирует с дигалогенметанами CH_2X_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) с образованием как ранее известных соединений типа $[\text{Rh}] - \text{CH}_2\text{X}$, так и новых иминооксиматных комплексов $[\text{Rh}(\text{CH}_2\text{X})\{\text{ON}=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{NH}\}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)]$. В присутствии NaBH_4 комплекс $[\text{RhCl}_2(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)_2]$ взаимодействует с триалкилфосфинами с образованием иминооксиматного комплекса $[\text{Rh}(\text{dmgH})(\text{bdioH})(\text{PR}_3)_2]\text{Cl}$ (bdioH — бутан-2,3-дион-2-имин-3-оксимат).¹⁰⁹ Авторы отмечают аномально высокую устойчивость вновь образованной иминной связи к гидролизу.³⁹ Стабильным оказался и биядерный боротехнециевый иминооксиматный комплекс, полученный в результате взаимодействия $[\text{TeCl}_3(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2]$ с dmgH_2 и $\text{EtB}(\text{OH})_2$. Для выделения биядерного комплекса использовали 1 М раствор HCl .¹¹⁰ На примере реакций салицилальдоксимов с $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ¹¹¹ и $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_3]$ ¹¹² продемонстрирована возможность получения иминооксиматных комплексов.

В работе¹¹³ было изучено дезоксигенирование кетоксисом с образованием иминов в присутствии каталитических количеств комплекса $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2-\eta^2-\text{Me}_2\text{C}=\text{NO})_2]$ ($\text{Me}_2\text{C}=\text{NOH}$). В результате дезоксигенирования ацетон-оксима под действием CO образуются 2,3,4,5-тетрагидро-2,2,4,4,6-пентаметилпиримидин (**35**), CO_2 и NH_3 . Возможный механизм этого процесса включает стадию карбонилирования ацетон-оксима и последующее декарбоксилирование нестабильного интермедиата $\text{Me}_2\text{C}=\text{NOC}(\text{O})\text{H}$ с образованием имиона $\text{Me}_2\text{C}=\text{NH}$, который в дальнейшем тримеризуется с выделением NH_3 .



Показано,¹¹⁴ что в присутствии $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ различные кетоксисомы практически с 100%-ным выходом претерпевают конверсию (CO , 20 атм) в соответствующие кетимины:



Механизм этого процесса детально не изучался. Учитывая, что *o*-бензилпропиофеноноксим и *o*-ацетилацетофеноноксим в эту реакцию не вступают, авторы предположили, что начальной стадией процесса является восстановительный разрыв связи $\text{N}-\text{O}$.

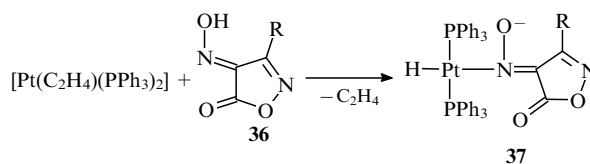
7. Окислительное присоединение оксисом

Окислительное присоединение оксисом к электроноизбыточным металлоцентрам может происходить как с разрывом связи $\text{O}-\text{H}$, так и с расщеплением связи $\text{N}-\text{O}$. При этом образуются комплексы с мостиковыми или монодентатно-координированными лигандами.

а. Окислительное присоединение оксисом в результате расщепления связи $\text{O}-\text{H}$

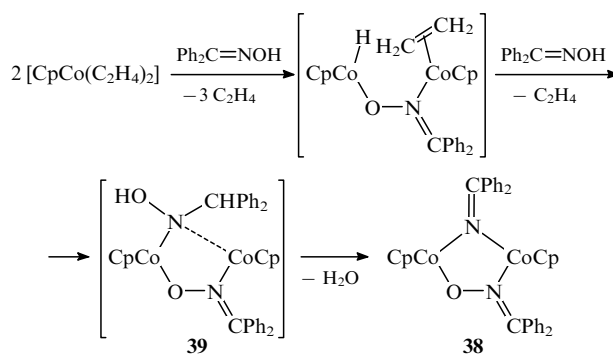
Впервые реакция окислительного присоединения, протекающая с расщеплением связи $\text{O}-\text{H}$, была осуществлена Беком с сотр.¹¹⁵ на примере гетероциклических оксисом. Комплекс платины(0) $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ реагирует с гетероциклическим оксисом **36** в толуоле при комнатной температуре с обра-

зованием гидриднооксиматных комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ **37**. Необходимо отметить, что данная реакция до настоящего времени является единственным примером образования монодентатно N -координированного оксиматного фрагмента в комплексе, получающемся в результате расщепления связи $\text{O}-\text{H}$.

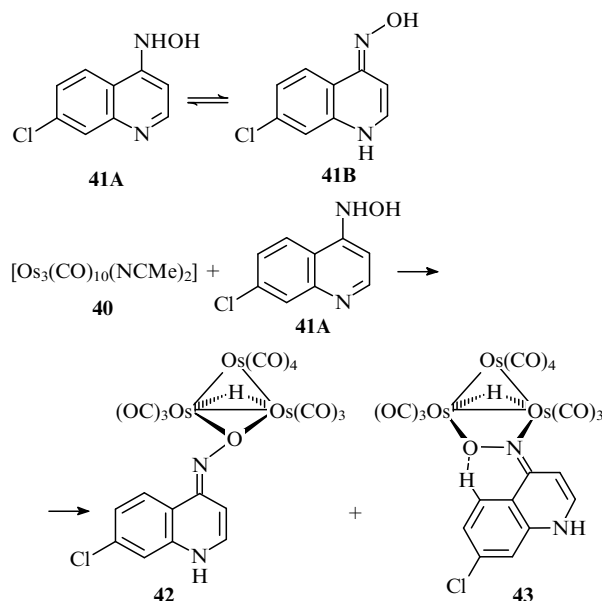


$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$.

Флориани с сотр.¹¹⁶ показал, что взаимодействие бензофеноноксима с комплексом $[\text{CrCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ в толуоле при комнатной температуре приводит к образованию μ_2 -иминооксиматного кластера кобальта $[\{\text{CrCo}\}_2(\mu_2-\text{N}=\text{CPh}_2)(\mu_2-\text{ON}=\text{CPh}_2)]$ (**38**). Предлагаемый авторами механизм реакции включает следующие стадии: окислительное присоединение оксима к $\text{Co}(\text{I})$ с разрывом связи $\text{O}-\text{H}$, внутримолекулярное нуклеофильное присоединение гидрид-иона к атому углерода второго N -координированного оксимного фрагмента и дегидратацию интермедиата **39** с образованием комплекса **38**.



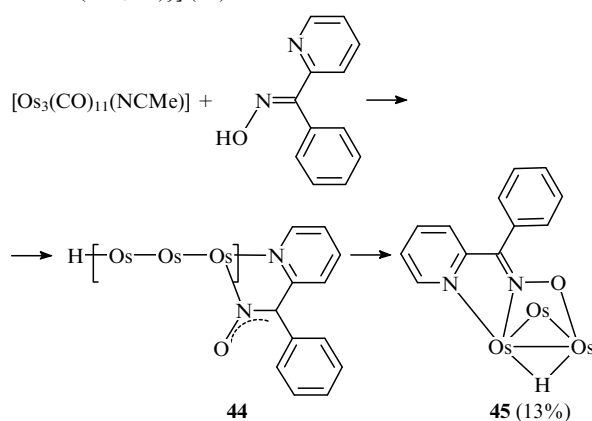
При взаимодействии кластера $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**40**) с 4-(гидроксиамино)-7-хлорхинолином (**41**), который существует в двух таутомерных формах **A** и **B**, в смеси дихлорметана с ацетоном при комнатной температуре образуются



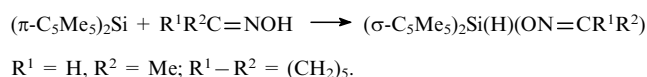
кластеры $[\text{Os}_3(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-OC}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl})(\text{CO})_{10}]$ (**42**) и $[\text{Os}_3(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONC}_9\text{H}_6\text{NCl})(\text{CO})_{10}]$ (**43**) с выходами 37 и 23% соответственно.¹¹⁷ Комплекс **42** полностью переходит в комплекс **43** при выдерживании в ацетоне в течение двух дней при комнатной температуре.

Аналогично взаимодействует с кластером **40** ацетон-оксим.¹¹⁸ Образовавшийся гидриднооксиматный комплекс $[\text{Os}_3(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-ON}=\text{CMe}_2)(\text{CO})_{10}]$ при кипячении в октане изомеризуется в гидроксоимидный комплекс $[\text{Os}_3(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-N}=\text{CMe}_2)(\text{CO})_{10}]$. Авторы работы¹¹⁸ предполагают, что изомеризация протекает через образование оксимного интермедиата $[\text{Os}_3(\mu_2\text{-HON}=\text{CMe}_2)(\text{CO})_{10}]$ (типа **43**), в котором происходит разрыв связи N—O в результате окислительного присоединения. Более подробно такой тип окислительного присоединения оксимоов будет рассмотрен в следующем разделе обзора.

Оксим 2-бензоилпиридина реагирует с другим кластером осмия $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})]$ в дихлорметане при 25°C с образованием комплекса $[\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{11}\{\eta^2\text{-ON}=\text{CPh}(\text{NC}_5\text{H}_4)\}]$ (**44**) (карбонильные группы в соединениях **44** и **45** не приведены). Кипячением комплекса **44** в толуоле в течение 3 ч в атмосфере аргона был получен другой кластер $[\text{Os}_3(\mu_2\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_2\text{-}\eta^3\text{-ON}=\text{CPh}(\text{NC}_5\text{H}_4)\}]$ (**45**).¹¹⁹



Нагреванием в толуоле при 60°C в течение нескольких часов $(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Si}$ и $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NOH}$ были получены оксиматосилановые комплексы:¹²⁰



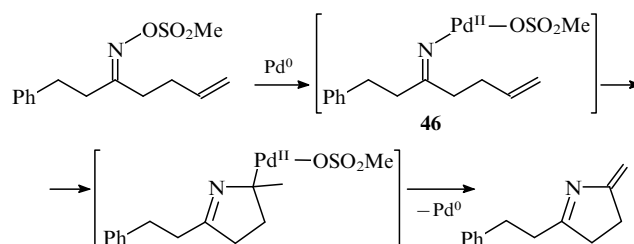
б. Окислительное присоединение оксимоов за счет расщепления связи N—O

В работе¹²¹ описан первый пример окислительного присоединения ацетоноксида к комплексу рения $\text{trans-}[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]$, протекающего с разрывом связи N—O. Реакцию проводили в ТГФ в присутствии TiHSO_4 . В результате присоединения оксида к комплексу $\text{Re}(\text{I})$ был получен гидроксокомплекс $\text{trans-}[\text{Re}(\text{OH})(\text{NCMe}_2)(\text{dppe})][\text{HSO}_4]$. В дальнейшем в реакцию с этим комплексом были введены и другие оксимины $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NOH}$ ($\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^1\text{-R}^2 = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5$).¹²²

Впоследствии Тиллак и сотр.¹²³ показали, что реакции титаноеновых производных с *O*-силилированными оксимины $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NOSiMe}_3$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^1\text{-R}^2 = (\text{CH}_2)_5$), протекающие при кипячении в гексане в течение 5 ч, приводят к комплексам $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2)(\text{OSiMe}_3)]$ (выходы 45 и 50% соответственно).

Авторы работ^{124–127} использовали окислительное присоединение производных оксимоов к палладиевым катализаторам для синтеза «ключевых» интермедиатов в реакциях

получения различных гетероциклов. Так, ненасыщенные *O*-замещенные кетоксимины в присутствии каталитических количеств $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и триэтиламина при нагревании (110°C) в ДМФА в течение 30 мин превращаются в различные азот-содержащие гетероциклы: пирролы, пиридины, изохинолины, спироимины и азаазулены. Было высказано предположение, что данные реакции протекают через образование алкилиденаминопалладиевого интермедиата типа **46** (вследствие окислительного присоединения оксида к Pd^0) и последующее внутримолекулярное аминирование (аналогично реакции Хека) олефинового фрагмента молекулы.^{124–127}



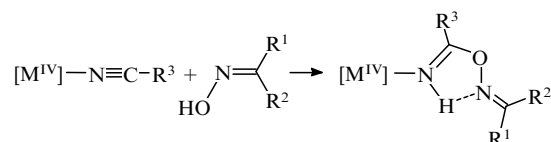
Таким образом, в результате окислительного присоединения оксимоов к металлу, протекающего с разрывом связи O—H или N—O (в зависимости от природы металла), могут быть получены как гидриднооксиматные (N- или O-координированные), так и гидроксоалкилиденаминные комплексы.

III. Реакции, протекающие с сохранением фрагмента C=NOH

1. Реакции нуклеофильного присоединения оксимоов к кратным связям

а. Металлопромотируемые реакции присоединения оксимоов к нитрилам

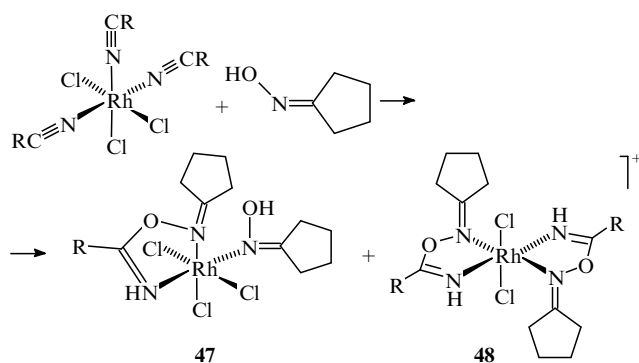
К настоящему времени накоплен большой фактический материал по металлопромотируемым реакциям нуклеофильного присоединения оксимоов к нитрилам с образованием иминоацильных лигандов.^{18, 19, 128} Реакции нитрильных комплексов металлов в высоких степенях окисления ($\text{Pt}(\text{IV})$,^{129–134} $\text{Re}(\text{IV})$ ¹³⁵) с различными оксимины в апротонных средах (нитрилах, хлороформе, CH_2Cl_2) протекают с высокой селективностью и позволяют получать N-монодентатнокоординированные иминоацильные производные с высоким выходом. Образующийся пятичленный N,H-цикл за счет внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода иминогруппы и атомом азота ацильного фрагмента стабилизирует иминоацильные лиганды в форме *E*-изомера.



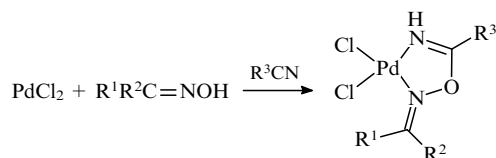
$\text{M} = \text{Pt}(\text{IV}), \text{Re}(\text{IV}).$

Роль металла в этих реакциях сводится к активированию атома углерода нитрильного лиганда и к последующей стабилизации образующегося координированного имина.

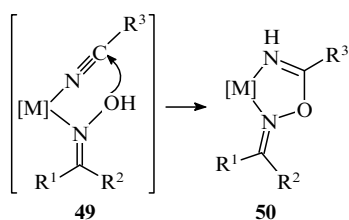
В отличие от нитрильных комплексов $\text{Pt}(\text{IV})$ и $\text{Re}(\text{IV})$, нитрильный комплекс $\text{Rh}(\text{III})$ — $\text{mer-}[\text{RhCl}_3(\text{NCR})_3]$ — реагирует с оксимины (например, с цикlopentanон-оксимом) с образованием N,N-моно- (**47**) и N,N-бисхелатных (**48**) иминоацильных комплексов родия(III).¹³⁶



Бисхелатные комплексы **48** были также получены при взаимодействии *mer*-[RhCl₃{HON=C(CH₂)₄}₃] с ацетонитрилом в этаноле.³⁸ Ранее^{137, 138} образование подобных хелатных иминоацильных соединений наблюдалось при кипячении салицилальдоксиматного оксованадиевого комплекса [VOL₂] (L — салицилальдоксим) в ацетонитриле. При кипячении в течение длительного времени PdCl₂ с различными кетоксимами в нитрильных средах были получены монокхелатные иминоацильные комплексы [PdCl₂{NH=C(R³)ON=CR¹R²}] (здесь и далее подчеркнуты атомы, координированные металлом).¹³⁹

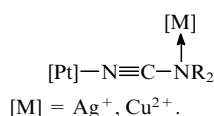


На начальной стадии реакции были выделены различные оксимные комплексы, которые, как и в случае родиевых комплексов,^{38, 136} могут рассматриваться в качестве стабильных интермедиатов данного процесса. «Лабильные» и склонные к хелатированию ионы Rh(III) и Pd(II) промотируют в дальнейшем замещение одного из N-координированных оксимонов на нитрил с образованием нестабильного смешанно-лигандного интермедиата **49**, который в результате внутримолекулярного нуклеофильного присоединения атома кислорода оксима к нитрилу превращается в N,N-хелатный комплекс **50**.



M = Rh(III), Pd(II)

Цианамидные комплексы Pt(II) — *cis*-[PtCl(N≡CNR³)₂].(PPh₃)₂[BF₄] и *cis*-[Pt(N≡CNR³)₂(PPh₃)₂][BF₄]₂ — реагируют с оксимами R¹R²C=NOH в присутствии солей Ag⁺ или Cu²⁺ (CH₂Cl₂, 20–25°C) с образованием азаметаллациклов [Pt{NH=C(NR³)ON=CR¹R²}(PPh₃)₂][BF₄]₂.¹⁴⁰ В случае R³ = Et в ходе реакции удалось выделить оксимцианамидный интермедиат *cis*-[Pt(N≡CNEt₂)(HON=CR¹R²)(PPh₃)₂]. [BF₄]₂, что является косвенным доказательством предложенного выше механизма образования хелатных иминоацильных комплексов. Авторы работы¹⁴⁰ предполагают, что присутствие ионов Ag⁺ или Cu²⁺ способствует дополнительной электрофильной активации атома углерода цианамидной группы и протеканию реакции даже в случае комплексов относительно «инертной» Pt(II).



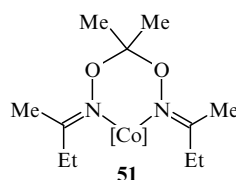
[M] = Ag⁺, Cu²⁺.

В присутствии Ni(ClO₄)₂·6 H₂O серосодержащие диоксимы взаимодействуют с нитрилами с образованием моно- и биядерных иминоацильных комплексов Ni(II).^{141, 142}

6. Металлопромотируемые реакции присоединения оксимонов к карбонильным соединениям

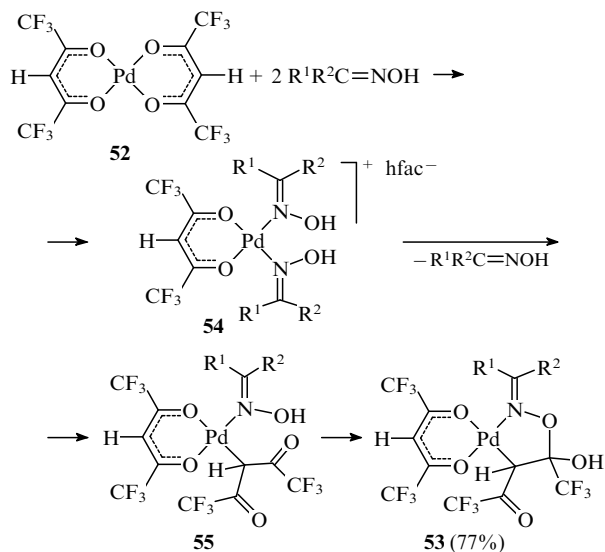
Оксимные комплексы Pt(II) — *trans*-[PtCl₂(R¹R²C=NOH)₂] (R¹ = R² = Me, R¹–R² = (CH₂)₄, (CH₂)₅) — реагируют с *m*-хлорпероксибензойной кислотой в ацетоне с образованием соединений платины(IV) [PtCl₂{OCMe₂ON=CR¹R²}₂].¹⁴³ По мнению авторов, на начальной стадии реакции происходит окисление Pt(II) до Pt(IV) с последующей O-координацией двух молекул ацетона, сопровождающейся внутримолекулярной нуклеофильной атакой атомом кислорода оксима атома углерода карбонильной группы ацетона.

При взаимодействии CoI₂·2 H₂O с избытком бутан-2-оноксима в абсолютном ацетоне в присутствии триметилортоформиата был получен и структурно охарактеризован комплекс **51**.¹⁴⁴



Предполагается, что реакция идет через образование диоксимного комплекса кобальта. Координация атомов азота с атомом Co способствует значительному увеличению кислотности OH-групп,³⁵ которые в дальнейшем подвергаются электрофильной атаке карбонильным атомом углерода с образованием диацильного лиганда. Проведение этой реакции в щелочной среде способствовало ее ускорению и увеличению выхода конечного продукта, что можно рассматривать в качестве косвенного доказательства предлагаемого механизма.¹⁴⁴

В результате реакции оксима R¹R²C=NOH (L) с [Pd(hfac)₂] (**52**, где hfac — гексафторацетилацетон) в CH₂Cl₂ при комнатной температуре был получен комплекс **53**.¹⁴⁵

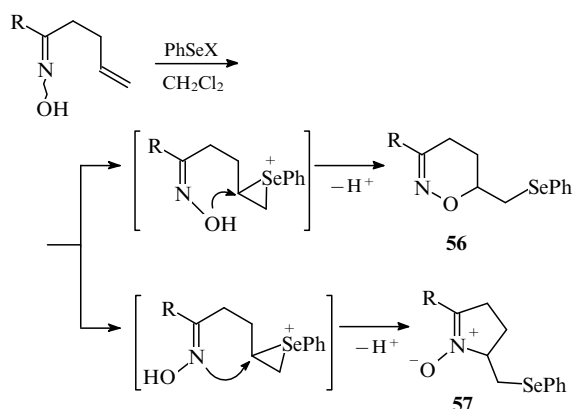


Мониторинг реакции с помощью метода ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , -30°C) показал, что она идет через образование комплекса $[\text{Pd}(\text{hfac})\text{L}_2](\text{hfac})$ (**54**), который рассматривается авторами работы ¹⁴⁵ в качестве первого интермедиата реакции. Замещение одного оксимного лиганда на hfac, монодентатно координирующийся атомом Pd(II) по атому углерода, сопровождается образованием нестабильного интермедиата **55**, который в результате нуклеофильного присоединения оксима превращается в конечный продукт **53**.

в. Реакции нуклеофильного присоединения оксимов к координированным связям $\text{C}=\text{C}$

К наиболее изученным и часто встречающимся реакциям данного типа относятся процессы внутримолекулярной циклизации ненасыщенных алкенил- и алленилоксимов, приводящие к гетероциклическим соединениям (оксазолам или оксазинам) и циклическим нитронам. Так, в работах ^{146, 147} было показано, что α, β -ненасыщенные оксимы $\text{HON}=\text{CR}^1-\text{CR}^2=\text{CR}^3\text{H}$ ($\text{R}^1=\text{R}^3=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{H}$; $\text{R}^1=\text{Bu}^t$, $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{Ph}$; $\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^3=\text{Pr}^i$) при кипячении в бензоле в присутствии эквимолярного количества $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ и пятикратного избытка NaOPh превращаются в соответствующие изоксазолы. На начальной стадии реакции, по мнению авторов работ ^{146, 147}, образуется σ, π -оксимный комплекс Pd, в котором палладий связан с атомом азота и этиленовым фрагментом. Электрофильно активированная связь $\text{C}=\text{C}$ подвергается в дальнейшем внутримолекулярной нуклеофильной атаке атомом кислорода оксимного фрагмента с замыканием изоксазольного цикла.

γ -Алкенилоксимы в присутствии соединений селена PhSeX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) при комнатной температуре в ацетонитриле или дихлорметане превращаются в зависимости от их пространственной конфигурации либо в 1,2-оксазины **56**, либо в циклические нитроны **57**.^{148, 149}



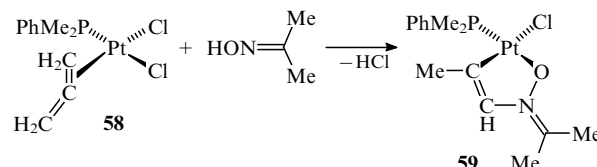
Характер конечных продуктов определяется пространственным строением исходных оксимов. В случае *E*-изомеров имеет место О-нуклеофильная атака атома углерода связи $\text{C}=\text{C}$, а в случае *Z*-изомеров — N-нуклеофильная атака.

Циклические нитроны образуются из *Z*-изомеров γ -алкенилоксимов и в присутствии ацетата ртути(II) в ТГФ при 25°C .¹⁵⁰ Они были получены также из *E*-изомеров δ -ненасыщенных оксимов при их кипячении в ТГФ в присутствии PdCl_2 или $[\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2]$.¹⁵¹ Алленовые оксимы с высокими выходами превращаются в ненасыщенные циклические нитроны в дихлорметане при комнатной температуре в присутствии солей Ag^+ .¹⁵²

В работе ¹⁵³ показано, что в присутствии каталитических количеств комплекса $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ или системы реагентов $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2-\text{PPh}_3$ (1:4) различные оксимы в результате межмолекулярного нуклеофильного присоединения (с участием

О- или N-атомов) к бутадиену превращаются в эфиры оксимов или циклические нитроны. По мнению авторов работы ¹⁵³, электрофильная активация бутадиена достигается за счет образования в ходе реакции π -аллилпалладиевого интермедиата.

До сих пор единственным примером стабильного комплекса, полученного в результате нуклеофильного присоединения оксима к связи $\text{C}=\text{C}$, является продукт реакции координированного аллена в *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_3\text{H}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**58**) с ацетоноксимом.¹⁵⁴

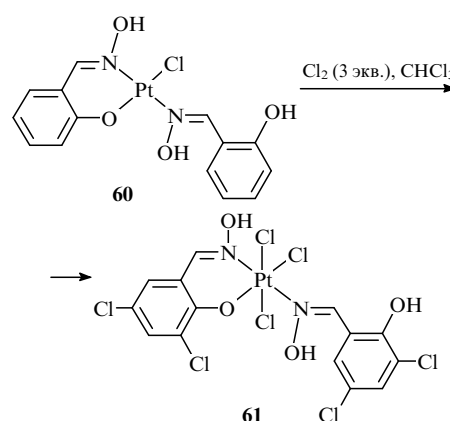


Аллен, электрофильно активированный координацией к Pt, подвергается внутримолекулярной нуклеофильной атаке атомом азота О-координированного оксиматного лиганда, сопровождающейся 1,3-прототропным сдвигом и замыканием пятичленного C_3O -хелатного цикла с образованием комплекса **59**.

2. Реакции периферийных групп в оксимных и оксиматных комплексах

Периферийные группы координированных лигандов могут претерпевать различные превращения. Такие реакции хорошо известны в координационной химии, однако примеров этих процессов в химии оксимных и оксиматных комплексов немного. Все они будут рассмотрены в данном разделе.

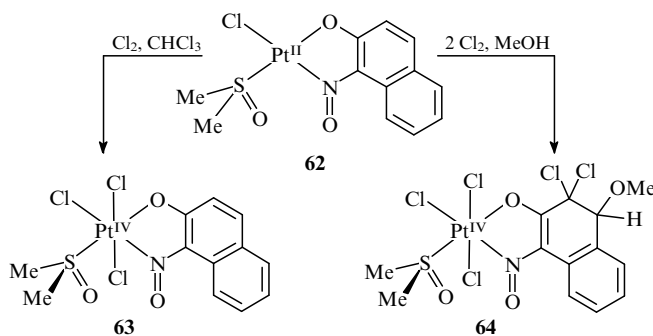
В работах ^{155, 156} было детально изучено хлорирование различных салицилальдоксиматных комплексов платины(II). Так, в результате хлорирования оксимоксиматного комплекса **60** был получен и структурно охарактеризован комплекс *trans*-(N,N)- $[\text{PtCl}_3(3,5\text{-Cl}_2\text{-2-OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NOH})]$. (3,5- Cl_2 -2- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NOH}$) (**61**).



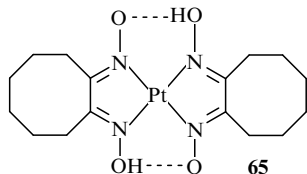
Аналогичные превращения при хлорировании претерпевают и другие салицилальдоксиматные комплексы платины(II): бисхелатный комплекс $[\text{Pt}(\text{o-OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NOH})_2]$ ¹⁵⁷ и смешанно-лигандные комплексы *trans*-(S,N)- $[\text{PtCl}_2 \cdot (\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NOH})(\text{Me}_2\text{SO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и *trans*-(S,N)- $[\text{PtCl} \cdot (\text{o-OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NOH})(\text{Me}_2\text{SO})]$.¹⁵⁵ Реакции этих комплексов с избытком Cl_2 протекают селективно — с вхождением атомов Cl в *орто*- и *пара*-положения бензольного цикла по отношению к OH-группе; в то же время хлорирование некоординированного салицилальдоксима происходит неселективно и сопровождается образованием большого количества продуктов.

При хлорировании комплекса **62** избытком Cl_2 в хлорформе при комнатной температуре был выделен комплекс **63**. Проведение этой реакции в метаноле приводит к комплексу **64**, выход которого составил 24%.

При хлорировании в тех же условиях некоординированного 1,2-нафтохинон-1-монооксима выход соответствующего метоксилированного оксима не превышает 3%, что свидетельствует в пользу металлопрототируемого характера процесса метоксилирования.¹⁵⁷ Авторы предложили следующий механизм образования комплекса **64**: окисление Pt(II) до Pt(IV) , хлорирование нафталинового фрагмента и последующее метоксилирование.



Хлорирование бисоксиматного хелатного комплекса платины(II) $[\text{Pt}^{\text{II}}\{\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{=NO})_2\text{H}\}_2]$ (**65**) с помощью PhICl_2 в CH_2Cl_2 приводит к образованию биядерного комплекса платины(III) $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}\{\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{=NO})_2\text{H}\}_2]$, превращающегося в $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2\{\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{=NO})_2\text{H}\}_2]$ при действии избытка PhICl_2 .¹⁵⁹

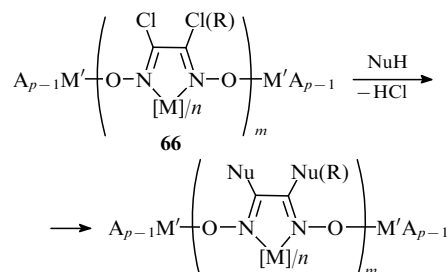


Окисление избытком хлора *cis*- и *trans*-ацетоноксимных комплексов платины(II) $[\text{PtCl}_2(\text{Me}_2\text{C}=\text{NOH})_2]$ в CHCl_3 приводит к $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{Me}_2\text{C}=\text{NOH})_2]$.¹⁶⁰ В обоих случаях^{159, 160} реакция хлорирования протекает с участием только платинового центра и с полным сохранением структуры оксимных и оксиматных лигандов.

Таким образом, несмотря на отличающиеся условия хлорирования (разные растворители и хлорирующие агенты) и различные исходные комплексы Pt(II) , оксимный фрагмент при хлорировании не претерпевает никаких изменений. Металлоцентр во всех этих реакциях выступает в роли защитной группы, препятствующей протеканию реакций Пилоти¹⁵⁸ (хлорирование «свободных» оксимов) и/или окислительного дезоксимирования (см. раздел II.4).

В цикле работ Волошина с соавт.^{161–172} показано, что функционализация (изменение периферийного окружения) клатрохелатных комплексов с инкапсулированными ионами металлов (Fe^{2+} , Co^+ , Co^{2+} , Co^{3+} , Ru^{2+}) может осуществляться двумя основными путями: введением заместителя (например, атома хлора) в хелатирующие реберные фрагменты клеточного остова (реберная функционализация) и замещением в триподных сшивающих фрагментах. При реберной функционализации макробиклического остова функционализирующий заместитель и инкапсулированный металлоцентр могут оказывать существенное взаимное электронное и пространственное влияние, которое особенно сильно проявляется в случае полиеновых клатрохелатных комплексов переходных металлов с системой сопряженных π -связей в хелатирующих фрагментах. Наличие системы σ - и

π -связей обеспечивает передачу как индуктивного, так и мезомерного эффектов функционализирующих заместителей на инкапсулированный ион металла. Например, наличие в молекулах трисдиоксиматных клатрохелатов **66** реакционно-способных атомов хлора позволяет в мягких условиях проводить их дальнейшую функционализацию, вводя их в реакции нуклеофильного замещения с различными H -нуклеофилами (NuH), и получать соединения с заданными свойствами.



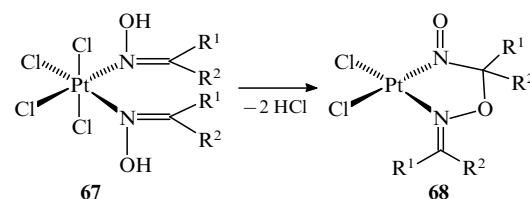
$\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Co^+ , Co^{2+} , Co^{3+} , Ru^{2+} ; $\text{M}' = \text{B}^{3+}$, Sn^{4+} ;
 $\text{R} = \text{Me}$; $\text{A} = \text{F}$, Bu^n , Ph ; NuH — O -, S - и N -нуклеофилы.

Таким путем были получены химически устойчивые клеточные структуры с пendantsкими заместителями, соединения с высокой биологической активностью,¹⁷³ новые жидкокристаллические системы,¹⁷² люминесцентные метки¹⁷⁴ и селективные агенты для секвенирования нуклеиновых кислот.¹⁶⁸

IV. Другие реакции оксимов с участием комплексов металлов

В данном разделе приводятся реакции оксимов, которые не подпадают под классификацию, приведенную в предыдущих разделах.

Окисление оксимных комплексов платины(II) *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NOH})_2]$ хлором в CHCl_3 приводит к координационным соединениям платины(IV) *cis*- $[\text{PtCl}_4(\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NOH})_2]$ (**67**), которые при выдерживании в течение 3 ч в водно-ацетоновом растворе превращаются в хелатные производные платины(II) $[\text{PtCl}_2\{\text{N}(\text{=O})\text{CR}^1\text{R}^2\text{ON}=\text{CR}^1\text{R}^2\}]$ (**68**).

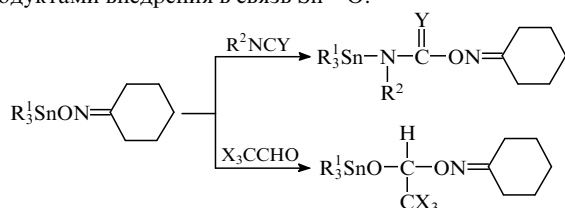


$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5$.

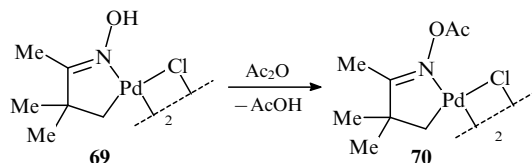
В результате взаимодействия *trans*- $[\text{PtX}_2(\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NOH})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5$) с *m*-хлорпероксибензойной кислотой в ДМФА при 40°C были выделены комплексы $[\text{PtX}_2\{\text{N}(\text{=O})\text{CR}^1\text{R}^2\text{ON}=\text{CR}^1\text{R}^2\}]$ — изоструктурные аналоги комплекса **68**.¹⁷⁵ Если образование хелата **68** является результатом внутримолекулярного двух-электронного окислительно-восстановительного процесса с участием Pt(IV) и атома азота оксимного лиганда, то образование его изоструктурного аналога в ДМФА (см.¹⁷⁵) протекает межмолекулярно за счет окисления атома азота координированного оксима *m*-хлорпероксибензойной кислотой.

При взаимодействии *O*-триалкилстаннилоксимов с алкил- и арилизоцианатами, их тиоаналогами и альдегидами

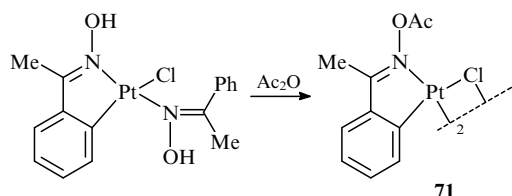
образуются соединения, которые формально можно считать продуктами внедрения в связь Sn—O.¹⁷⁶



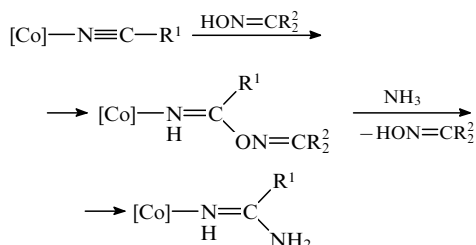
При кипячении в уксусном ангидриде димерного мостикового оксимного комплекса палладия(II) $[Pd(\mu-Cl) \cdot (CH_2CMe_2C(Me)=NOH)]_2$ (**69**) был выделен комплекс **70** с *O*-ацилированным оксимом.¹⁷⁷



Димерный мостиковый комплекс платины(II) $[Pt(\mu-Cl) \cdot \{o-C_6H_4C(Me)=NOAc\}]_2$ (**71**), содержащий *O*-ацилированный оксимный фрагмент, был получен при кипячении $[PtCl\{o-C_6H_4C(Me)=NOH\}(HON=CPhMe)]$ в уксусном ангидриде в течение 1 ч.¹⁷⁸



В ряде работ^{179–182} были исследованы реакции нитрилов, протекающие в присутствии кетоксидов и различных солей 3d-металлов. Так, нитрилы R^1CN при 50°C в течение 8 ч в присутствии кетоксидов $R^2C=NOH$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, взятых в мольном соотношении 4 : 1, превращаются в соответствующие амидины, которые были выделены в виде нитратов $[R^1C(=NH_2)NH_2](NO_3)$.¹⁷⁹ В случае ацетонитрила удалось выделить и структурно охарактеризовать стабильный интермедиат $[Co(NCMe)_2(H_2O)_4](NO_3)_2$, а также зафиксировать уксусную кислоту, образующуюся в результате полного гидролиза нитрила. Это позволило авторам работы¹⁷⁹ предложить механизм реакции, основанный на иминоацилировании нитрила (см. раздел III.1.a), координированного к $Co(II)$, с последующей межмолекулярной нуклеофильной атакой NH_3 по иминоэфирному атому углерода (один из продуктов двухступенчатого гидролиза R^1CN) и образованием амидина.

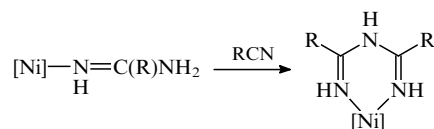


$R^1 = Me, Et, Pr^n, Bu^n$; $R_2^2 = Me_2, (CH_2)_5$.

Каталитический гидролиз нитрилов до соответствующих карбоксамидов $R^1C(O)NH_2$ был осуществлен с участием системы $ZnX_2-R^2C=NOH$ ($X = Cl, NO_3, CF_3SO_3$; $R_2^2 = Me_2, (CH_2)_4, (CH_2)_5$; мольное соотношение соль цинка : оксим составляет 1 : 4).¹⁸⁰ Максимальной эффективности удалось достичь при гидролизе *n*-метоксифенилацетонитрила в при-

сутствии системы $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O-Me_2C=NOH$. В этом случае число оборотов катализатора составляло 1000. Единственным стабильным интермедиатом, который удалось выделить в ходе процесса, оказался оксимный комплекс цинка(II) $[Zn(NO_3)_2(Me_2C=NOH)_2]$. По мнению авторов работы¹⁸⁰, наиболее вероятным представляется механизм, первой стадией которого является образование иминного комплекса $[Zn]-NH=C(R^1)ON=CR_2^2$. Гидролиз иминолиганда до карбоксамида в координационной сфере цинка и регенерация катализатора за счет гидратации комплекса завершают каталитический цикл.

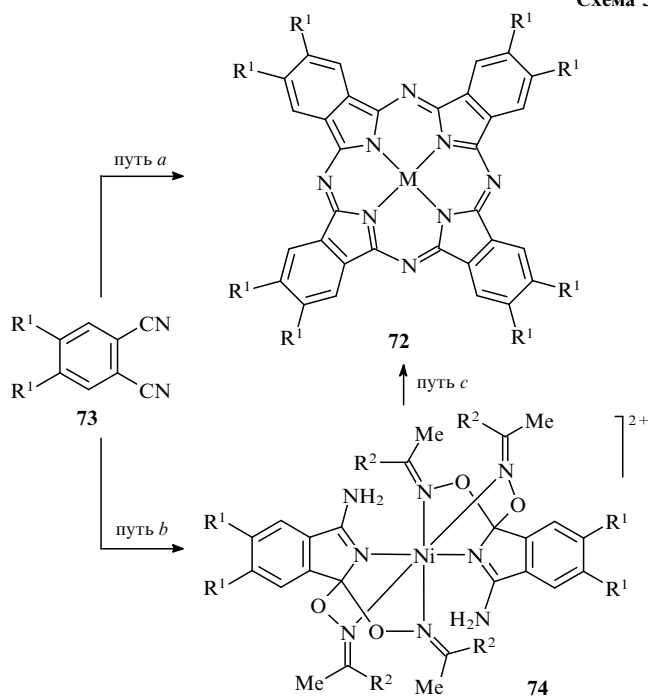
При кипячении $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ в среде различных нитрилов RCN в присутствии ацетоноксида удалось получить с высоким выходом (65–91%) имидоиламидиновые комплексы никеля(II) $[Ni\{NH=C(R)NHC(R)=NH\}_2]^{2+}$ (см.¹⁸¹). Как и в двух предыдущих случаях (см. работы^{179, 180}), в основе возможного механизма реакции лежит образование интермедиата $[Ni]-NH=C(R)ON=CMe_2$, который в дальнейшем гидролизуетс с выделением NH_3 . Образующийся аммиак реагирует с еще одним координированным нитрилом, давая амидин, нуклеофильное присоединение которого к лиганду RCN приводит к имидоиламидиновым комплексам никеля.



В работе¹⁸² предложен новый эффективный метод синтеза промышленно важных симметричных (**72**) и несимметричных фталоцианинов и их комплексов с $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ и $Cd(II)$ взаимодействием замещенных фталонитрилов **73** с хлоридами соответствующих металлов в присутствии оксима $Me(R^2)C=NOH$ (схема 5, путь a).

При кипячении $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ в ацетоне в течение 24 ч в присутствии оксима и различных производных фталонитрила (соотношение оксим : фталонитрил = 2 : 1) был выделен

Схема 5



a — MX_2 [$M = Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)$]; 4 экв. $Me(R^2)C=NOH$ ($R^2 = Me, Et$);

b — $NiCl_2 \cdot 2H_2O$, кипячение в Me_2CO , $Me(R^2)C=NOH$;

c — $R_2^1C_6H_2(CN)_2$, кипячение в метаноле, 24 ч.

хелатный комплекс **74**, который образуется в результате нуклеофильного присоединения двух молекул оксима к одной нитрильной группе (схема 5, путь *b*), что является первым примером металлоиндуцируемых реакций оксимов подобного типа. Использование комплекса **74** в качестве фталогена позволяет в «мягких» условиях (кипение в метаноле, 24 ч) и с высокими выходами (~60%) получать фталоцианины никеля **72** ($M = Ni$) (схема 5, путь *c*).

V. Заключение

Анализ совокупности приведенных в обзоре данных по металлопрототируемым и металлокатализируемым реакциям свободных и координированных оксимов и их производных свидетельствует о том, что наибольшее внимание в последнее время уделяется разработке новых методов синтеза органических соединений и созданию удобных моделей для интерпретации механизмов каталитических процессов. В частности, разработаны методы дегидратации и восстановительного дезоксигенирования альдоксимов с участием комплексов металлов, позволяющие с высокими выходами получать нитрилы; открыты новые реакции окислительного и восстановительного дезоксимирования, приводящие к карбонильным соединениям. Ведется поиск эффективных катализаторов перегруппировки Бекмана. Оказалось, что применение различных производных рения(VII) позволяет легко превращать циклогексаноксим в промышленно значимый ω -капролактam. Предложен новый каталитический метод гидратации нитрилов с образованием амидов в присутствии оксимов и нитрата цинка; разработан простой и дешевый метод синтеза амидинов с участием оксимов и нитрата кобальта(II) в нитрильных средах. Найден новый эффективный метод синтеза промышленно важных симметричных и несимметричных фталоцианиновых комплексов металлов путем взаимодействия разнообразных фталонитрилов с хлоридами Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) в присутствии избытка оксима.

По-прежнему значительное внимание уделяется металлопрототируемым реакциям оксимов, в результате которых генерируются новые лигандные системы: разрыв фрагмента $C=NOH$ в реакциях восстановительного дезоксигенирования оксимных лигандов позволяет получать смешанно-лигандные иминооксимные комплексы. Предложены методы синтеза нитрильных комплексов W, Ru и Os путем дегидратации исходных оксимных аддуктов в результате разрыва связи $N-O$ оксимного фрагмента. В водных средах в результате гидролитического и окислительно-восстановительного процессов получены стабильные нитрозокомплексы Mo(VI) и Ru(III). Изучены реакции окислительного присоединения оксимов к электронообогатщенным центрам, сопровождающиеся образованием имидооксиматных или гидридооксиматных лигандов. Гидроксоалкилиденаминные лиганды, генерируемые в ходе окислительного расщепления связи $N-O$, рассматриваются как «ключевые» интермедиаты в синтезе гетероциклов по реакции Хека, катализируемой палладием. Синтезированы новые типы иминолигандов, которые образуются при нуклеофильном присоединении оксимов к координированным нитрилам. Показано, что в зависимости от природы металла образуются либо монодентатно N-координированные молекулярные комплексы, либо N,N-хелатные продукты. В результате оксимно-нитрильных темплатных превращений при участии хлорида никеля(II) получены имидоиламинохелаты и фталоцианины никеля(II).

Литература

1. A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin. In *Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol. 1*. (Eds J.A.McClevarty, T.J.Meyer). Elsevier; Pergamon Press, Amsterdam, 2004. P. 585
2. D.S.C.Black. In *Comprehensive Coordination Chemistry I. Vol. 1*. (Eds G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McClevarty). Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 415
3. Ю.Н.Кукушкин. *Реакционная способность координационных соединений*. Химия, Ленинград, 1987
4. Ю.Н.Кукушкин. *Журн. общ. химии*, **56**, 514 (1986)
5. E.C.Constable. *Metals and Ligand Reactivity*. VCH, Weinheim, 1995
6. *Reactions of Coordination Ligands. Vols 1, 2*. (Ed. P.S.Braterman). Plenum, New York, 1986
7. P.Braunstein, L.Oro, P.R.Raithby. *Met. Clusters Chem.*, **1**, 73 (1999)
8. R.W.Hay, E.C.Constable, L.A.P.Kane-Maguire. In *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions. Vol. 8*. (Ed. M.V.Twigg). Plenum Press, New York, 1994. P. 283; 465
9. R.W.Hay, E.C.Constable, L.A.P.Kane-Maguire. In *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions. Vol. 7*. (Ed. M.V.Twigg). Plenum, New York, 1994. P. 279; 432
10. R.W.Hay, E.C.Constable, L.A.P.Kane-Maguire. In *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions. Vol. 6*. (Ed. M.V.Twigg). Plenum Press, New York, 1994. P. 307; 500
11. A.Z.Voskoboynikov, I.N.Parshina, A.K.Shestakova, K.P.Butin, I.P.Beletskaya, L.G.Kuzmina, J.A.K.Howard. *Organometallics*, **16**, 4041 (1997)
12. J.J.Brunet, R.Chauvin, O.Diallo, F.Kindela, P.Leglaye, D.Neibecker. *Coord. Chem. Rev.*, **178–180**, 331 (1998)
13. V.G.Albano, G.Natile, A.Panunzi. *Coord. Chem. Rev.*, **133**, 67 (1994)
14. M.Hidai, Y.Mizobe. *Chem. Rev.*, **95**, 1115 (1995)
15. H.P.H.Arp, A.Decken, J.Passmore, D.J.Wood. *Inorg. Chem.*, **39**, 1840 (2000)
16. L.M.Baraldo, P.Forlano, A.R.Parise, L.D.Slep, J.A.Olabe. *Coord. Chem. Rev.*, **219–221**, 881 (2001)
17. J.A.Olabe, L.D.Slep. In *Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol. 1*. (Eds J.A.McClevarty, T.J.Meyer). Elsevier; Pergamon Press, Amsterdam, 2004. P. 603
18. V.Yu.Kukushkin, A.J.L.Pombeiro. *Chem. Rev.*, **102**, 1771 (2002)
19. A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin. In *Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol. 1*. (Eds J.A.McClevarty, T.J.Meyer). Elsevier; Pergamon Press, Amsterdam, 2004. P. 639
20. R.A.Michelin, A.J.L.Pombeiro, M.F.C.Guedes da Silva. *Coord. Chem. Rev.*, **218**, 75 (2001)
21. A.P.S.Fontes, Å.Oskarsson, K.Lövqvist, N.Farrell. *Inorg. Chem.*, **40**, 1745 (2001)
22. V.Yu.Kukushkin. *Coord. Chem. Rev.*, **139**, 375 (1995)
23. T.Konno. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 627 (2004)
24. M.Kabešová, R.Boča, M.Melník, D.Valigova, M.Dunaj-Jurčo. *Coord. Chem. Rev.*, **140**, 115 (1995)
25. T.Appleby, J.D.Woolins. *Coord. Chem. Rev.*, **235**, 121 (2002)
26. Ю.Н.Кукушкин, А.И.Стеценко, В.Г.Дуйбанова, С.Г.Стрелин. *Журн. неорг. химии*, **19**, 2497 (1974)
27. Y.Z.Voloshin, N.A.Kostromina, R.Krämer. *Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties*. Elsevier, Amsterdam, 2002
28. N.V.Gerbeleu, V.B.Arion, J.Burgess. *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*. Wiley; VCH, New York, 1999
29. A.Chakravorty. *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 1 (1974)
30. A.Singh, V.D.Gupta, G.Srivastava, R.C.Mehrotra. *J. Organomet. Chem.*, **64**, 145 (1974)
31. M.E.Keeney, K.Oseo-Asare, K.A.Woode. *Coord. Chem. Rev.*, **59**, 141 (1984)
32. А.Д.Гарновский. *Коорд. химия*, **19**, 394 (1993)
33. R.C.Mehrotra. In *Comprehensive Coordination Chemistry I. Vol. 2*. (Eds G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McClevarty). Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 269
34. P.Chaudhuri. *Coord. Chem. Rev.*, **243**, 143 (2003)

35. V.Yu.Kukushkin, D.Tudela, A.J.L.Pombeiro. *Coord. Chem. Rev.*, **156**, 333 (1996)
36. V.Yu.Kukushkin, A.J.L.Pombeiro. *Coord. Chem. Rev.*, **181**, 147 (1999)
37. A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin. In *Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol. 1.* (Eds J.A.McCleverty, T.J.Meyer). Elsevier; Pergamon Press, Amsterdam, 2004. P. 631
38. N.V.Kaminskaia, N.M.Kostić. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1083 (2001)
39. M.F.C.Guedes da Silva, Y.A.Izotova, A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin. *Inorg. Chim. Acta*, **277**, 83 (1998)
40. V.Yu.Kukushkin, I.V.Ilichev, M.A.Zhdanova, G.Wagner, A.J.L.Pombeiro. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1567 (2000)
41. D.Steinborn, M.Rausch, C.J.Bruhn. *J. Organomet. Chem.*, **561**, 191 (1998)
42. A.J.Fatiadi. In *The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups. Pt. 2.* (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, Chichester, 1983. P.1057
43. K.Freidrich. In *The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups. Pt. 2.* (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, Chichester, 1983. P.1358
44. T.Daniel, W.Knaup, M.Dziallas, H.Werner. *Chem. Ber.*, **126**, 1981 (1993)
45. D.Czarkie, Y.Shvo. *J. Organomet. Chem.*, **280**, 123 (1985)
46. Yu.N.Kukushkin, M.V.Bavina, A.V.Zinchenko, V.K.Belsky, V.Yu.Kukushkin. *Polyhedron*, **16**, 2429 (1997)
47. J.S.-Y.Wong, Z.-Y.Lin, W.-T.Wong. *Inorg. Chem. Commun.*, 713 (2003)
48. C.P.Guengerich, K.Shug. *Inorg. Chem.*, **22**, 181 (1983)
49. O.Attanasi, P.Palma, F.Serra-Zanetti. *Synthesis*, 741 (1983)
50. D.Konwar, R.C.Boruah, J.S.Sandhu. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1063 (1990)
51. N.Iranpoor, B.Zeynizadeh. *Synth. Commun.*, **29**, 2747 (1999)
52. D.C.Barman, M.Gohain, D.Prajapati, J.S.Sandhu. *Indian J. Chem., Sect. B*, **41**, 154 (2002)
53. E.Choi, C.Lee, Y.Na, S.Chang. *Org. Lett.*, **4**, 2369 (2002)
54. S.H.Yang, S.Chang. *Org. Lett.*, **3**, 4209 (2001)
55. K.Ishihara, Y.Furuya, H.Yamamoto. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2983 (2002)
56. M.Lalia-Kantouri, M.Hartophylles. *Thermochim. Acta*, **224**, 203 (1993)
57. T.M.Brown, A.T.Dronsfield, J.H.Fowler, S.W.Hill. *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 277 (2000)
58. M.Olczak-Kobza. *Thermochim. Acta*, **133**, 347 (1988)
59. A.V.Makarycheva-Mikhailova, N.A.Bokach, M.Haukka, V.Yu.Kukushkin. *Inorg. Chim. Acta*, **356**, 382 (2003)
60. R.E.Gawly. *Org. React.*, **35**, 1 (1988)
61. A.Corma, H.Garcia. *Chem. Rev.*, **103**, 4307 (2003)
62. J.Haber, U.Szybalska. *Faraday Discuss.*, **72**, 263 (1981)
63. W.J.Comstock. *Am. Chem. J.*, **19**, 485 (1897)
64. Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев, Т.П.Сударева. *Докл. АН СССР*, **48**, 1668 (1978)
65. A.Bryson, F.P.Dwyer. *J. R. Soc. N. S. W.*, **74**, 455 (1940)
66. A.Bryson, F.P.Dwyer. *J. R. Soc. N. S. W.*, **74**, 471 (1940)
67. L.Field, P.B.Hughmark, S.H.Shumaker, W.S.Marshall. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1983 (1961)
68. A.J.Leusnik, T.G.Meerbeek, J.G.Noltes. *Recl. Trav. Chim.*, **95**, 123 (1976)
69. A.J.Leusnik, T.G.Meerbeek, J.G.Noltes. *Recl. Trav. Chim.*, **96**, 142 (1977)
70. S.Park, Y.Choi, H.Han, S.H.Yang, S.Chang. *Chem. Commun.*, 1936 (2003)
71. K.Narasaka, H.Kusama, Y.Yamashita, H.Sato. *Chem. Lett.*, 489 (1993)
72. H.Kusama, Y.Yamashita, K.Narasaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 373 (1995)
73. J.S.Yadav, B.V.S.Reddy, A.V.Madhavi, Y.S.S.Ganesh. *J. Chem. Res. (S)*, 236 (2002)
74. D.C.Barman, M.Gohain, D.Prajapati, J.S.Sandhu. *Indian J. Chem., Sect. B*, **41**, 154 (2002)
75. V.Yu.Kukushkin, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 1 (2005)
76. T.Shinada, K.Yoshikara. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6701 (1995)
77. E.Bill, C.Krebs, M.Winter, M.Gerdan, A.X.Trautwein, U.Flörke, H.-J.Haupt, P.Chaudhuri. *Chem.-Eur. J.*, **3**, 193 (1997)
78. A.Corsaro, U.Chiacchio, U.Pistara. *Synthesis*, 1903 (2001)
79. A.Bhandari, P.K.Sharma, K.K.Banerji. *Indian J. Chem., Sect. A*, **40**, 470 (2001)
80. I.Dave, V.Sharma, K.K.Banerji. *J. Indian Chem. Soc.*, **79**, 347 (2002)
81. D.S.Bose, A.V.Narasaiah. *Synth. Commun.*, **30**, 1153 (2000)
82. M.Tajbakhsh, M.M.Heravi, F.Mohanazadeh, S.Sarabi, M.Ghassemzadeh. *Monatsh. Chem.*, **132**, 1229 (2001)
83. J.Singh, M.Bhandari, J.Kaur, G.L.Kad. *Indian J. Chem., Sect. B*, **42**, 405 (2003)
84. A.R.Hajipour, S.E.Mallakpour, I.Mohammadpoor-Baltork, H.Backnejad. *Indian J. Chem., Sect. B*, **41**, 1740 (2002)
85. M.M.Sadeghi, I.Mohammadpoor-Baltork, M.Azarm, M.R.Mazidi. *Synth. Commun.*, **31**, 435 (2001)
86. F.Shirini, A.M.Zolfigol, B.Mallakpour, S.E.Mallakpour, A.R.Hajipour, I.M.Baltork. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1555 (2002)
87. B.M.Khadilkar, V.R.Madyar. *Indian J. Chem., Sect. B*, **41**, 1081 (2002)
88. A.Kumar, P.Mishra, L.Kotai, K.K.Banerji. *Indian J. Chem. Sect. A*, **42**, 72 (2003)
89. A.V.Narasaiah, K.Nagaiah. *Indian J. Chem., Sect. B*, **42**, 2045 (2003)
90. I.Mohammadpoor-Baltork, M.M.Khodaei, A.R.Hajipour, E.Aslani. *Monatsh. Chem.*, **134**, 539 (2003)
91. H.Firouzabadi, A.Jamalian, B.Karimi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1761 (2002)
92. A.Boruah, B.Boruah, D.Prajapati, J.S.Sandhu. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4267 (1997)
93. V.Chilou, P.Gouzerh, Y.Jeannin, F.Robert. *Inorg. Chim. Acta*, **133**, 205 (1987)
94. A.Proust, P.Gouzerh, F.Robert. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 825 (1994)
95. K.Wieghardt. *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, **3**, 213 (1984)
96. Ю.Н.Кукушкин, М.В.Бавина, А.В.Зинченко. *Журн. общ. химии*, **66**, 1572 (1996)
97. Ю.Н.Кукушкин, М.В.Бавина, А.В.Зинченко. *Журн. общ. химии*, **66**, 1591 (1996)
98. H.Alper, J.T.Edward. *Can. J. Chem.*, **48**, 1543 (1970)
99. J.Charalambous, L.I.B.Haines, J.S.Morgan, D.S.Peat, M.J.M.Campbell, J.Bailey. *Polyhedron*, **6**, 1027 (1987)
100. K.K.-H.Lee, W.T.Wong. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2987 (1997)
101. R.G.Buckley, J.Charalambous, M.J.Kensett, M.McPartlin, D.Mukerjee, E.G.Brain, J.M.Jenkins. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 693 (1983)
102. R.G.Buckley, J.Charalambous, E.G.Brain. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1075 (1982)
103. R.G.Buckley, J.Charalambous, K.F.Henrick. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 289 (1982)
104. J.Charalambous, M.J.Kensett, J.M.Jenkins. *J. Chem. Res.*, 306 (1982)
105. J.Charalambous, M.J.Kensett, J.M.Jenkins. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 400 (1977)
106. A.Dondoni, G.Barbaro. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 761 (1975)
107. M.Nitta, I.Sasaki, H.Miyano, T.Koboyashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3357 (1984)
108. X.-X.Liu, W.-T.Wong. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 511 (2001)
109. D.Dreos, G.Touhzer, S.Geremia, L.Randaccio, F.Asaro, G.Pellizer, C.Tavagnacco, G.Costa. *Inorg. Chem.*, **33**, 5404 (1994)
110. K.E.Linder, D.P.Nowotnik, M.F.Malley, A.D.Nunn. *Inorg. Chim. Acta*, **190**, 249 (1991)
111. A.K.Das, S.-M.Peng, S.Bhattacharya. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 181 (2000)
112. X.Chen, F.J.Femia, J.W.Babich, J.Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, **306**, 112 (2000)
113. M.Lagenbahn, H.Stoeckli-Evans, G.Süss-Fink. *Helv. Chim. Acta*, **74**, 549 (1991)
114. M.Akazome, Y.Tsuji, Y.Watanabe. *Chem. Lett.*, 653 (1990)
115. E.Leidl, U.Nagel, W.Beck. *Chem. Ber.*, **116**, 1370 (1983)
116. T.Carofiglio, S.Stella, C.Floriani, A.Chiesi-Villa, C.Guastini. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1957 (1989)

117. M.-H.Chao, S.Kumaresan, Y.-S.Wen, S.-C.Lin, J.R.Hwu, K.-L.Lu. *Organometallics*, **19**, 714 (2000)
118. A.J.Deeming, O.W.Owen, N.I.Powell. *J. Organomet. Chem.*, **398**, 299 (1990)
119. J.S.-Y.Wong, W.-T.Wong. *New J. Chem.*, **26**, 94 (2002)
120. P.Jutzi, E.-A.Bunte, U.Holtmann, B.Neumann, H.-G.Stammler. *J. Organomet. Chem.*, **446**, 139 (1993)
121. C.M.P.Ferreira, M.F.C.Guedes da Silva, V.Yu.Kukushkin, J.J.R.Frausto da Silva, A.J.L.Pombeiro. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 325 (1998)
122. C.M.P.Ferreira, M.F.C.Guedes da Silva, V.Yu.Kukushkin, A.J.L.Pombeiro. In *The XXXIIIrd International Conference on Coordination Chemistry. (Book of Abstracts)*. Florence, 1998. P. 468.
123. A.Tillack, P.Arndt, A.Spannenberg, R.Kempe, U.Rosenthal. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 737 (1998)
124. H.Tsutsui, M.Kitamura, K.Narasaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1451 (2002)
125. K.Narasaka. *Pure Appl. Chem.*, **75**, 19 (2003)
126. S.Zaman, M.Kitamura, K.Narasaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1055 (2003)
127. M.Kitamura, K.Narasaka. *Chem. Rec.*, **2**, 268 (2002)
128. H.A.Бокач, В.Ю.Кукушкин. *Успехи химии*, **74**, 164 (2005)
129. V.Yu.Kukushkin, T.B.Pakhomova, Yu.N.Kukushkin, R.Herrmann, G.Wagner, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chem.*, **37**, 6511 (1998)
130. V.Yu.Kukushkin, T.B.Pakhomova, N.A.Bokach, G.Wagner, M.L.Kuznetsov, M.Galanski, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chem.*, **39**, 216 (2000)
131. M.L.Kuznetsov, N.A.Bokach, V.Yu.Kukushkin, T.Pakkanen, G.Wagner, A.J.L.Pombeiro. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4683 (2000)
132. D.A.Garnovskii, M.F.C.Guedes da Silva, T.B.Pakhomova, G.Wagner, M.T.Duarte, J.J.R.Frausto da Silva, V.Yu.Kukushkin. *Inorg. Chim. Acta*, **300–302**, 499 (2000)
133. A.V.Makarycheva-Mikhailova, M.Haukka, N.A.Bokach, D.A.Garnovskii, M.Galanski, B.K.Keppler, A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin. *New J. Chem.*, **26**, 1085 (2002)
134. D.A.Garnovskii, A.J.L.Pombeiro, M.Haukka, P.Sobota, V.Yu.Kukushkin. *Dalton Trans.*, 1097 (2004)
135. G.Wagner, A.J.L.Pombeiro, N.A.Bokach, V.Yu.Kukushkin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4083 (1999)
136. V.Yu.Kukushkin, I.V.Ilichev, G.Wagner, J.J.R.Frausto da Silva, A.J.L.Pombeiro. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3047 (1999)
137. J.Grigg, D.Collison, C.D.Garner, M.Helliwell, P.A.Tasker, J.M.Thorpe. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1807 (1993)
138. V.Zerbib, F.Robert, P.Gouzerh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2179 (1994)
139. D.A.Garnovskii, N.A.Bokach, A.J.L.Pombeiro, M.Haukka, J.J.R.Frausto da Silva, V.Yu.Kukushkin. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3467 (2005)
140. C.M.P.Ferreira, M.F.C.Guedes da Silva, J.J.R.Frausto da Silva, A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin, R.Michelin. *Inorg. Chem.*, **40**, 1134 (2001)
141. V.V.Pavlishchuk, S.V.Kolotilov, A.W.Addison, M.J.Prushan, R.J.Butcher, L.K.Thompson. *Inorg. Chem.*, **38**, 1759 (1999)
142. V.V.Pavlishchuk, S.V.Kolotilov, A.W.Addison, M.J.Prushan, R.J.Butcher, L.K.Thompson. *Chem. Commun.*, 468 (2002)
143. V.Yu.Kukushkin, V.K.Belsky, D.Tudela. *Inorg. Chem.*, **35**, 510 (1996)
144. J.-C.Hierso, D.D.Ellis, A.L.Spek, E.Bouwman, J.Reedijk. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2459 (2000)
145. S.Okeya, K.Tanigushi, J.Nishimura, Y.Kusuyama, I.Nagasawa, Y.Kushi. *Chem. Lett.*, 1095 (1997)
146. K.Maeda, T.Hosokawa, S.-I.Murashashi, I.Moritani. *Tetrahedron Lett.*, 5075 (1973)
147. T.Hosokawa, N.Shimo, K.Maeda, A.Sonoda, S.I.Murashashi. *Tetrahedron Lett.*, 383 (1976)
148. R.Grigg, M.Hadjisoteriou, P.Kennewell, J.Markandu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1537 (1992)
149. M.Tiecco, L.Testaferri, M.Tingoli, L.Bagnoli, F.Martini. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1989 (1993)
150. R.Grigg, M.Hadjisoteriou, P.Kennewell, J.Markandu, M.Thornton-Pett. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1388 (1992)
151. M.Frederickson, R.Grigg, J.Markandu, J.Redpath. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2225 (1994)
152. R.Shaw, D.Lathbury, M.Anderson, T.Gallacher. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 659 (1991)
153. R.Baker, M.S.Nobbs. *Tetrahedron Lett.*, 3759 (1977)
154. A.T.Hutton, D.M.McEvan, B.L.Show, S.W.Wilkinson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2011 (1983)
155. Yu.N.Kukushkin, V.K.Krylov, S.F.Kaplan, M.Calligaris, E.Zangrando, A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin. *Inorg. Chim. Acta*, **285**, 116 (1999)
156. S.F.Kaplan, V.Yu.Kukushkin, S.Shova, K.Suwinska, G.Wagner, A.J.L.Pombeiro. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1031 (2001)
157. S.F.Kaplan, V.Yu.Kukushkin, A.J.L.Pombeiro. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3279 (2001)
158. J.P.Freeman. *Chem. Rev.*, **73**, 283 (1973)
159. L.A.M.Baxter, G.A.Heath, R.G.Raptis, A.C.Willis. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6944 (1992)
160. V.Yu.Kukushkin, V.K.Belsky, E.A.Aleksandrova, V.E.Kononov, G.A.Kirakosyan. *Inorg. Chem.*, **31**, 3836 (1992)
161. Y.Z.Voloshin, O.A.Varzatskii, I.I.Vorontsov, M.Y.Antipin. *Angew. Chem.*, **117**, 3466 (2005)
162. Я.З.Волошин, О.А.Варзацкий, И.И.Воронцов, М.Ю.Антипин, А.Ю.Лебедев, А.С.Белов, А.В.Пальчик. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1469 (2003)
163. Y.Z.Voloshin, O.A.Varzatskii, A.V.Palchik, A.I.Stash, V.K.Belsky. *New J. Chem.*, **23**, 355 (1999)
164. Y.Z.Voloshin, O.A.Varzatskii, T.E.Kron, V.K.Belsky, V.E.Zavodnik, N.G.Strizhakova, A.V.Palchik. *Inorg. Chem.*, **39**, 1907 (2000)
165. Y.Z.Voloshin, V.E.Zavodnik, O.A.Varzatskii, V.K.Belsky, I.I.Vorontsov, M.Yu.Antipin. *Inorg. Chim. Acta*, **321**, 116 (2001)
166. Y.Z.Voloshin, O.A.Varzatskii, A.V.Palchik, N.G.Strizhakova, I.I.Vorontsov, M.Yu.Antipin, D.I.Kochubey, B.N.Novgorodov. *New J. Chem.*, **27**, 1148 (2003)
167. Y.Z.Voloshin, O.A.Varzatskii, T.E.Kron, V.K.Belsky, V.E.Zavodnik, N.G.Strizhakova, V.A.Nadtochenko, V.A.Smirnov. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1203 (2002)
168. Y.Z.Voloshin, V.E.Zavodnik, O.A.Varzatskii, V.K.Belsky, A.V.Palchik, N.G.Strizhakova, I.I.Vorontsov, M.Yu.Antipin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1193 (2002)
169. Y.Z.Voloshin, O.A.Varzatskii, A.V.Palchik, I.I.Vorontsov, M.Yu.Antipin, E.G.Lebed. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 131 (2005)
170. Я.З.Волошин, О.А.Варзацкий, И.И.Воронцов, М.Ю.Антипин, А.Ю.Лебедев, А.С.Белов, Н.Г.Стрижакова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 92 (2004)
171. Я.З.Волошин, А.С.Белов, А.Ю.Лебедев, О.А.Варзацкий, М.Ю.Антипин, З.А.Старикова, Т.Е.Крон. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1171 (2004)
172. Y.Z.Voloshin, O.A.Varzatskii, A.I.Stash, V.K.Belsky, Y.N.Bubnov, I.I.Vorontsov, K.A.Potekhin, M.Y.Antipin, E.V.Polshin. *Polyhedron*, **20**, 2721 (2001)
173. A.M.Sargeson. *Coord. Chem. Rev.*, **151**, 89 (1996)
174. B.Alpha, J.-M.Lehn, G.Mathis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 266 (1987)
175. V.Yu.Kukushkin, D.Tudela, Yu.A.Izotova, V.K.Belsky, A.I.Stash. *Inorg. Chem.*, **35**, 4926 (1996)
176. P.G.Harrison, J.J.Zuckerman. *Inorg. Chem.*, **9**, 175 (1970)
177. A.G.Constable, W.S.McDonald, L.C.Sawkins, B.L.Show. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980 (1992)
178. G.M.Kazankov, O.G.Dyachenko, A.V.Nemukhin, A.D.Ryabov. *Mendeleev Commun.*, 159 (1997)
179. M.N.Kopylovich, V.Yu.Kukushkin, M.F.C.Guedes da Silva, M.Haukka, J.J.R.Frausto da Silva, A.J.L.Pombeiro. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1569 (2001)
180. M.N.Kopylovich, V.Yu.Kukushkin, M.Haukka, J.J.R.Frausto da Silva, A.J.L.Pombeiro. *Inorg. Chem.*, **41**, 4798 (2002)

181. M.N.Kopylovich, A.J.L.Pombeiro, A.Fisher, L.Kloo, V.Yu.Kukushkin. *Inorg. Chem.*, **42**, 7239 (2003)

182. M.N.Kopylovich, V.Yu.Kukushkin, M.Haukka, K.V.Luzyanin, A.J.L.Pombeiro. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15040 (2004)

METAL-MEDIATED REACTIONS OF OXIMES

D.A.Garnovskii, V.Yu.Kukushkin

Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences

41, Ul. Chekhova, 344006 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)243–4667

Department of Chemistry, St. Petersburg State University

26, Universitetsky pr., Petrodvorets, 198504 St. Petersburg,

Russian Federation, Fax +7(812)428–6939

Published data on metal-mediated reactions of oximes are described systematically. The attention is focused on the reactions that serve as convenient methods for the synthesis of various organic compounds or models for interpretation of the mechanisms of catalytic processes and to reactions giving rise to new ligand systems.

Bibliography — 182 references.

Received 1st February 2005