

Основные тенденции развития химии амидинатных комплексов переходных и непереходных элементов

Д.А.Кисунько, М.В.Забалов, Г.П.Брусова, Д.А.Леменовский

Университет штата Мэрилэнд, Факультет химии и биохимии

20742 Колледж Парк, Мэрилэнд, США, факс +1(301)314–9121

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

119922 Москва, Ленинские горы, факс (495)939–8846

Проанализированы основные направления исследований комплексов, содержащих амидинатные лиганды, и показана их роль в современной металлоорганической химии. Рассмотрена природа связи между элементом и амидинатным лигандом, основанная на данных рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов. Описаны методы получения и химические свойства амидинатных комплексов на основе элементов с 1 по 15 группу Периодической таблицы. Подробно обсуждены проблемы использования таких соединений в органическом синтезе и в качестве катализаторов полимеризации олефинов. Представлены перспективы дальнейшего развития данной области химии.

Библиография — 151 ссылка.

Оглавление

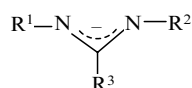
I. Введение	395
II. Строение амидинатных комплексов	396
III. Синтез и химические свойства амидинатных комплексов	399
IV. Заключение	418

I. Введение

За последние 10 лет в металлоорганической химии наблюдается рост интереса к неметаллоценовым комплексам переходных и непереходных элементов как перспективным объектам прикладного использования.¹ Это обусловлено в первую очередь тем, что металлоценовые комплексы подробно изучаются с середины 1950-х гг. и в настоящее время мала вероятность открытия в этом ряду принципиально новых химических превращений. Следовательно, возникла необходимость поиска других лигандных систем, которые бы придавали металлоорганическим комплексам необычные структурные и электронные свойства.

К неметаллоценовым системам можно отнести комплексы, содержащие аллильные фрагменты или их гетеро-

аналоги — NNN- (триазеновые) и PNP- (фосфазеновые) лиганды. Эти соединения находят широкое применение в такой важной прикладной области, как ассимметрический катализ.^{2–4} В последнее десятилетие значительное внимание уделяется также NCN-гетероаналогам аллильных групп — амидинатным лигандам:



Интерес к амидинатным системам обусловлен прежде всего коммерческой доступностью широкого набора исходных веществ для их синтеза — карбодиимидов. Не менее важна также простота получения комплексов таких лигандов с металлами. Кроме того, для ряда амидинатных металлокомплексов были выделены и охарактеризованы метастабильные катионные интермедиаты, крайне неустойчивые в случае комплексов с углеродными аналогами. Последнее обстоятельство способствовало значительному углублению наших представлений о механизмах реакций в такой важной области химии, как, например, катионная полимеризация олефинов.⁵

Сведения по получению и свойствам комплексов с амидинатными лигандами, опубликованные до 1994 г., в значительной степени отражены в обзорах^{6–9}. Однако за последние 10 лет появилось большое число новых публикаций по этой тематике, среди которых имеется только одна обобщающая статья¹⁰, посвященная амидинатным комплексам рутения. Таким образом, отсутствие работ, суммирующих современные достижения металлоорганической

Д.А.Кисунько. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник факультета химии и биохимии университета штата Мэрилэнд. Телефон: +1(301)405–5911, e-mail: denis@chem.wisc.edu
М.В.Забалов. Младший научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–3887, e-mail: zabalov@org.chem.msu.ru
Г.П.Брусова. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры. Телефон: (495)939–1234, e-mail: dali@org.chem.msu.ru
Д.А.Леменовский. Доктор химических наук, профессор той же кафедры. Телефон: (495)939–1234, e-mail: dali@org.chem.msu.ru
Область научных интересов авторов: органическая и элементоорганическая химия.

Дата поступления 27 июня 2005 г.

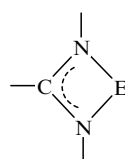
химии амидинатных лигандов, стимулировало нас к написанию настоящего обзора. Обзор состоит из двух основных частей. Первая часть посвящена обсуждению природы химической связи между элементом и амидинатным лигандом на основании данных рентгеноструктурного анализа и результатов теоретических расчетов. В другой части рассматривается собственно химия амидинатных комплексов непереходных и переходных элементов — их получение и свойства. В ней подробно обсуждены проблемы использования подобных комплексов в органическом синтезе, а также в качестве катализаторов полимеризации олефинов. В заключении проанализированы перспективы дальнейшего развития этой области химии.

В силу ограниченности объема в данной работе не обсуждаются комплексы металлов с нейтральными аналогами амидинатных систем — амидиновыми лигандами. Сведения о таких соединениях можно найти в опубликованных ранее обзорах^{11–13}.

II. Строение амидинатных комплексов

Строение амидинатных комплексов различных элементов к настоящему времени достаточно хорошо изучено. В зависимости от природы элемента, с которым происходит связывание, амидинатный лиганд может выступать как двух- или четырехэлектронный (наиболее часто) донор.⁷ Следовательно, эту систему можно было бы отнести к гетероаналогам хорошо известного аллильного лиганда. Однако наличие молекулярных орбиталей n^+ и n^- (рис. 1), на которых преимущественно локализованы электроны неподеленных пар атомов азота, приводит к существенным различиям в способах координации амидинатного и аллильного фрагментов с металлами.

Для анализа связей между амидинатным лигандом и элементами 14 группы (Si, Ge, Sn, Pb), а также для некоординированного амидинатного аниона были сделаны подробные квантово-химические расчеты (расширенным методом Хьюккеля и методом MP2/ECP-31G*).¹⁴ Оказалось, что в координированном лиганде связь N—C существенно короче (на ~ 0.1 Å), а валентный угол NCN меньше, чем в некоординированном анионе. Сжатие валентного угла NCN происходит симбатно уменьшению атомного радиуса элемента ($Pb < Sn < Ge < Si$). Ниже приведены расчетные длины связей и валентные углы в амидинатных комплексах элементов 14 группы.

	E	Длина связи C≡N, Å	Угол NCN, град
	—	1.252	125.7
Si		1.349	106.2
Ge		1.348	108.6
Sn		1.347	111.6
Pb		1.347	113.9

Заметим, что в литературе отсутствуют аналогичные расчеты для комплексов переходных металлов. Имеется единственная публикация¹⁵, в которой приводится расчет методом DFT (Density Functional Theory) параметров координации молекулы этилена в бис(амидинатных) комплексах титана и циркония. Однако в ней не содержится сведений о геометрии самого амидинатного лиганда, а даны лишь валентные углы NTiN и NZrN — 128.3 и 127.8° соответственно.

Исходя из электронного и пространственного строения амидинатного лиганда, теоретически можно предсказать восемь типов его координации с металлами (структуры A—H).

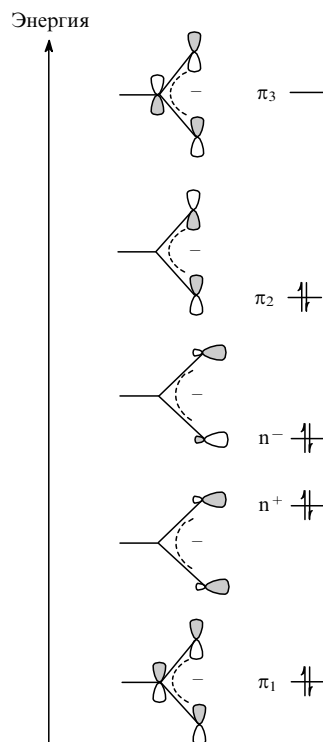
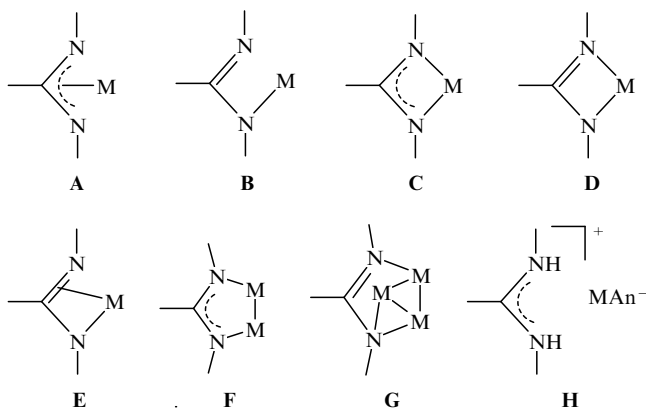


Рис. 1. Диаграмма молекулярных орбиталей амидинатного аниона.



M — металл, An — анион.

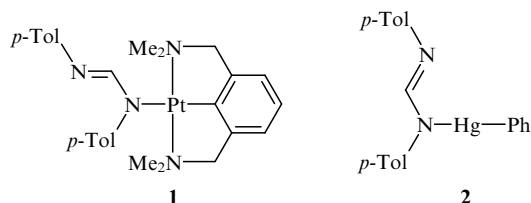
Следует отметить, что на сегодняшний день не известно ни одного примера η^3 -координированного амидинатного лиганда (структура A — аналог π -аллильной системы) и структуры E. Остальные структурные типы рассмотрены в работах^{8,9}.

Основной массив данных о строении амидинатных комплексов — это результаты прямых рентгеноструктурных исследований кристаллов и анализа спектральных параметров (ИК-спектроскопии, ЯМР и др.). Как правило, металлацикл MN(1)CN(2) в амидинатных комплексах переходных и непереходных элементов неплоский. В структурах типа C и D этот цикл обычно принимает конформацию «сложенного конверта», в котором величины двугранных углов между плоскостями MN(1)C и MN(2)C колеблются в широком интервале — от 5 до 45° (см.^{8,9}). Другим важным критерием отклонения четырехчленного металлацикла MN(1)CN(2) от планарной геометрии является степень пирамидализации (ΣQ_N) атомов азота в амидинатном лиганде. Этот параметр

определяется как сумма валентных углов связей, образуемых атомом азота, и изменяется антибатно ей. Уменьшение значения ΣQ_N , например, при уменьшении стерического объема заместителей, соответствует большей степени пирамидализации азота и, соответственно, большему отклонению металлацикла $MN(1)CN(2)$ от планарной геометрии. В среднем величина степени пирамидализации для амидинатных комплексов находится в интервале $335-360^\circ$ (см.^{8,9}).

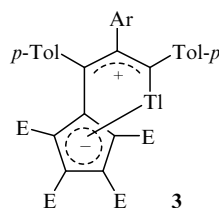
Ниже приведено краткое описание строения комплексов каждого из известных структурных типов. Выбор конкретных примеров для иллюстрации структур **B–D** и **F–H** сделан нами совершенно произвольно; мы стремились лишь наиболее четко выделить особенности каждого типа координации. В дальнейшем (см. раздел III) схематическое изображение комплексов **B–G** подразумевает реальную, объективно установленную структуру.

На сегодняшний день известно лишь несколько примеров структурного типа **B**, содержащих монодентатный σ -амидинатный лиганд. Так, в платиновом комплексе **1** связь $Pt-N$ составляет $2.132(6) \text{ \AA}$, а валентный угол NCN равен $113,4(5)^\circ$ (см.¹⁶).



$p\text{-Tol} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$.

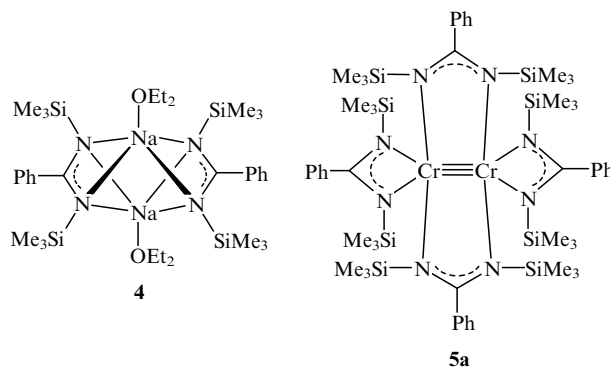
Другим устойчивым соединением этого класса является σ -ртутьорганический комплекс **2**, проявляющий в растворе необычные динамические свойства.¹⁷ Соединения структурного типа **B** были также постулированы на основании данных ИК-спектроскопии как интермедиаты процесса внедрения молекулы CO в амидинатные комплексы родия по связи $M-N$, в результате чего были получены соответствующие карбамидные комплексы.¹⁸ Необычные цвиттерионные амидинатные комплексы таллия общей формулы **3**, формально несущие положительный заряд на амидинатной группе, были недавно получены Минкиным с соавт.¹⁹



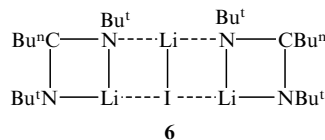
$E = CO_2Me$; $Ar = 1\text{-нафтил}, 2\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{-Cl-6-MeC}_6\text{H}_3$.

По данным РСА, в этих комплексах атом таллия координирован с атомом азота по σ -типу, т.е. их можно отнести к структуре **B**. Длина связи $Tl-N$ составляет $2.833(6) \text{ \AA}$ (для $Ar = 2\text{-Cl-6-MeC}_6\text{H}_3$). Отличительными чертами комплексов **3** являются также η^5 -координация таллия с π -системой циклопентадиенильного кольца и Z -конфигурация амидинатного лиганда. Валентные связи $C-N$ равны $1.374(10)$ и $1.283(10) \text{ \AA}$, а угол $NCN = 119.8(7)^\circ$.

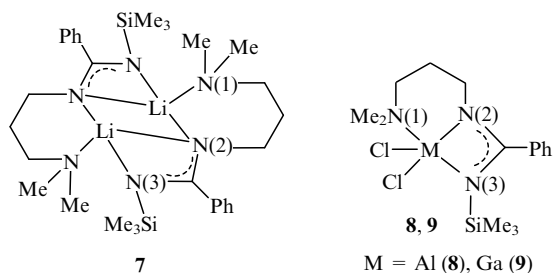
Структурный тип **C** является наиболее распространенным, к нему относится большинство амидинатных комплексов. В качестве примеров приведем два наиболее типичных представителя комплексов непереходных и переходных элементов — соответственно димеры **4** (см.²⁰) и **5** (см.²¹).



В соединении **4** длины четырех связей $Na-N$ составляют $2.617(5)$, $2.482(5)$, $2.426(5)$ и $2.725(5) \text{ \AA}$; все валентные углы NCN равны $121.0(5)^\circ$. В комплексе **5a** расстояния $Cr-N$ равны $2.100(4)$, $2.096(3)$, $2.092(4)$ и $2.095(3) \text{ \AA}$; как и в случае соединения **4**, оба валентных угла NCN ($116.4(4)^\circ$) равны между собой. Производные других щелочных и щелочно-земельных металлов в кристаллах часто существуют в виде устойчивых димерных ассоциатов.^{8,9} Кроме того, известны «лестничные» агрегаты, когда димеризация амидинатной соли ингибируется посредством сокристаллизации с неорганическими солями MX (M — щелочной металл, X — анион неорганической кислоты, например Cl , I , Br) или щелочами. Так, при сокристаллизации $Li[Bu^tNC(Bu^n)NBu^t]$ с LiI из раствора в ТГФ был получен²² ассоциат **6**.



Следует упомянуть также о мономерных комплексах со «стесненной» геометрией, содержащих амидинатный лиганд. В 2000 г. Лаппертом с соавт.²³ был синтезирован комплекс лития **7** и на его основе получены амидинатные производные алюминия (**8**) и галлия (**9**).



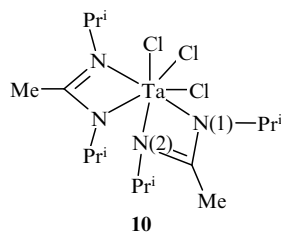
$M = Al$ (**8**), Ga (**9**)

Комплексы **8**, **9** имеют мономерную структуру за счет дополнительной координации атома азота фрагмента $CH_2CH_2NMe_2$ центральным атомом непереходного металла. Как правило, длины связей $M-NMe_2$ при наличии такой дополнительной координации фактически становятся равными длинам связей $M-N$ в обычных амидинатных комплексах. Структурные параметры соединений **7–9** приведены ниже.

Параметр	Соединение		
	7 ($M = Li$)	8	9
Длины связей, $\text{\AA}$:			
$M-N(1)$	2.050(3)	2.0929(16)	2.1407(18)
$M-N(2)$	2.015(3)	1.9053(15)	1.9592(15)
$M-N(3)$	1.989(3)	2.0182(16)	2.1130(17)
Валентный угол $N(2)CN(3)$, град	119.0(2)	111.20(15)	112.27(16)

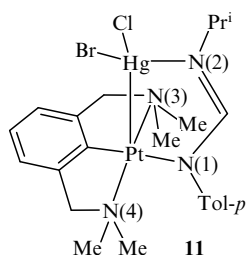
Величины валентных углов NCN в этих комплексах находятся в стандартном диапазоне значений для всех амидинатных лигандов,^{8,9} что характерно для всех типов координации (**C**, **D**, **F** и **G**). Детальный структурный анализ серии трис-(амидинатных) комплексов переходных металлов (Cr, Fe, Co, Ru), относящихся к структурному типу **C**, можно найти в статье Коттона.²⁴

Структурный тип **D** представляет собой несимметрично координированный амидинатный лиганд. В этом случае оба атома азота связаны с металлом, но один формально образует σ -связь $M-N$, а другой координирован посредством своей неподеленной электронной пары. Известно достаточно много комплексов с данным типом координации. В качестве примера приведем комплекс **10** (см.²⁵).



С помощью PCA установлены расстояния Ta—N, которые попарно равны 2.098(14), 2.196(16) и 2.058(15), 2.180(20) Å. Значения валентных углов NCN находятся в ожидаемом диапазоне и составляют 109.4(16) и 105.4(20)°. Двугранные углы между плоскостями TaN(1)C и TaN(2)C, где C — центральный атом углерода в NCN-фрагменте амидинатного лиганда, имеют величины 10.7 и 15.5°, а среднее значение $\Sigma Q_N = 346.9^\circ$, что свидетельствует о значительной степени пирамидализации атомов азота.

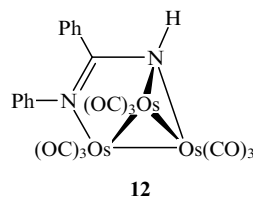
Структуры **F** достаточно распространены для амидинатных комплексов, в которых присутствует связь металл-металл. Например, в биметаллическом комплексе **11** (см.²⁶) атом платины имеет плоско-квадратную геометрию с расстояниями Pt—N, равными 2.155(9), 2.097(9) и 2.080(1) Å для атомов азота N(1), N(3) и N(4) соответственно.



Фрагмент HgBrCl находится в апикальной позиции по отношению к плоскости, в которой лежат атом платины и два атома азота бис(диметиламинометил)фенильного заместителя, при этом расстояние Pt—Hg составляет 2.8331(7) Å. Сам же амидинатный лиганд связан с атомом ртути через атом азота фрагмента NPrⁱ, длина связи Hg—N(2) равна 2.16(1) Å. Пятичленное NCNHgPt-кольцо не планарное, а фрагмент HgClBrN повернут так, чтобы избежать заслоненной конформации связей M—N; двугранный угол N(2)—Hg—Pt—N(1) в этом случае равен 16.5(4)°, а валентный угол NCN (125.0(1)°), в отличие от большинства амидинатных комплексов, больше теоретического значения (120°). Параметр ΣQ_N для обоих атомов азота составляет 360°, что говорит о практически плоской тригональной конфигурации азота в амидинатном лиганде.

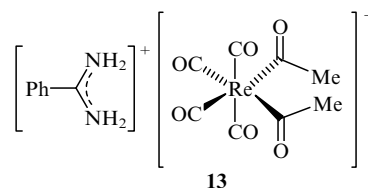
Структурный тип **G** встречается редко, исключительно в кластерных комплексах. Например, в осмиевом кластере [Os₃(μ-H)(CO)₉{NPhC(Ph)NH}] **12** (см.²⁷) амидинатный лиганд формально является пятиэлектронным донором. Согласно данным ЯМР ¹H в соединении **12** присутствует

мостиковый атом водорода, однако с помощью рентгеноструктурного исследования его положение установить не удалось.

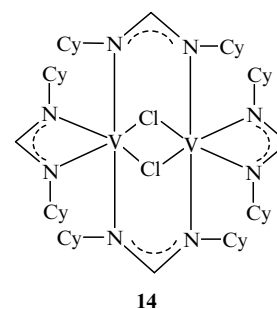
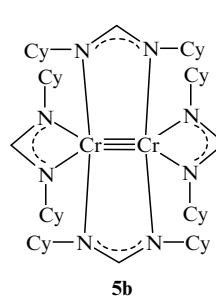


Значения длин связей Os—N в металлокомплексе **12** равны 2.198(23), 2.193(23) Å для атомов осмия, связанных с атомом азота координационной связью, и 2.141(22) Å для σ -связи Os—N. Примечательно, что в соединении **12** значение валентного угла NCN (121.7(25)°) немного больше теоретического значения, как и в комплексе **11**. Следует отметить, что за последние 10 лет не было синтезировано новых комплексов со структурой **G**, поэтому в настоящем обзоре они не рассматриваются.

Наиболее редкий тип амидинатных производных металлов — структуры **H**. В этом случае протонированный амидинатный катион является противоионом для металлоорганического аниона, т.е. связывание между амидинатным фрагментом и металлом отсутствует. Примером такого типа является ионный комплекс **13** (см.²⁸). Атомы азота в соли **13** практически плоские, параметр ΣQ_N составляет 358°.

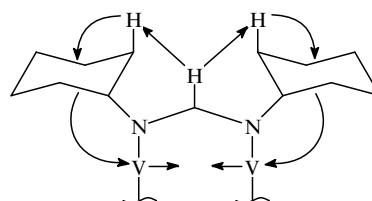


В заключение раздела отметим, что использование стericки затрудненных амидинатных лигандов часто приводит к структурным особенностям молекул. Например, присутствие объемных циклогексильных заместителей у атомов азота в комплексах **5b** (см.²⁹) и **14** (см.³⁰) обуславливает очень короткие расстояния металл-металл ($r_{Cr-Cr} = 1.913(3)$, $r_{V-V} = 1.698(2)$ Å).



Cy = cyclo-C₆H₁₁.

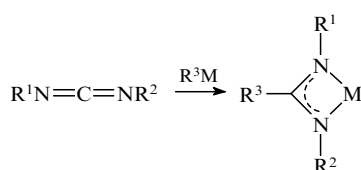
Полагают,³⁰ что сильное отталкивание между аксиальными атомами водорода циклогексановых колец вынуждает два атома металла приблизиться друг к другу (фрагмент комплекса **14** приведен ниже). В результате равновесные ван-дер-ваальсовы радиусы для атомов водорода составляют ~1.89 Å.



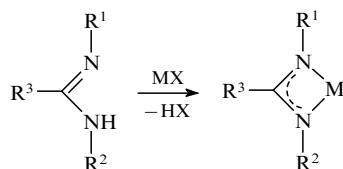
III. Синтез и химические свойства амидинатных комплексов

В настоящее время известно большое количество амидинатных комплексов переходных и непереходных металлов. Данный раздел посвящен синтезу и химическим свойствам, а также промышленному использованию таких соединений. Для удобства материал раздела представлен в виде двух частей — отдельно для непереходных и переходных металлов. Рассмотрены производные элементов с 1 по 15 группу Периодической таблицы.[†]

Известно четыре основных подхода к получению амидинатных комплексов. Первый представляет собой внедрение σ -алкильной группы (обычно метильной) металлоорганического фрагмента типа $M-R$ по двойной связи $C=N$ в карбодиимидах. Он достаточно широко используется, поскольку такие реакции, как правило, протекают в мягких условиях и приводят к соответствующим амидинатным производным с высокими выходами.

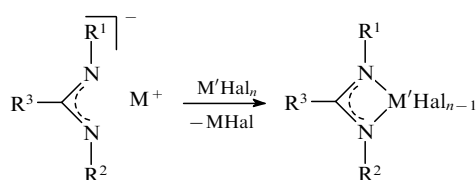


Второй подход заключается в депротонировании амидиновых лигандов под действием металлоорганических соединений, содержащих σ -алкильные ($M-R$) или σ -амидные ($M-NR_2$) группы. Этот метод применяется в основном для синтеза производных амидинатов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также производных переходных металлов 3–5 групп.



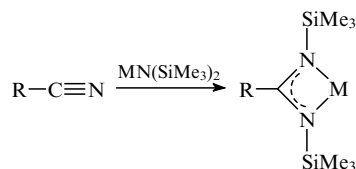
$X = \text{Alk}, \text{NMe}_2$.

Наиболее распространенным методом синтеза амидинатных комплексов переходных и непереходных элементов является реакция анионных амидинатных солей щелочных и щелочноземельных металлов с галогенидами элементов 3–15 групп.



И, наконец, среди общих методов получения 1,3-бис(триметилсилил)амидинатных комплексов можно упомянуть взаимодействие бис(триметилсилил)амидов металлов с алкил- или арилцианидами.

[†] Использован «длиннопериодный» вариант Периодической таблицы Д.И. Менделеева, в котором группы элементов обозначают арабскими цифрами (1–18).



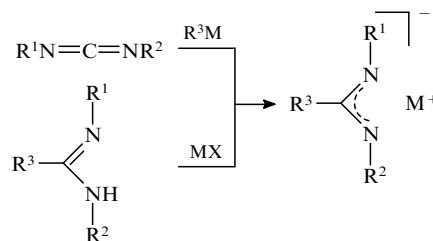
$R = \text{Alk}, \text{Ar}$.

Ниже применительно к каждой подгруппе элементов подробно рассмотрены как общие методы синтеза, так и оригинальные методики получения амидинатных комплексов. Строение всех представленных в данном разделе соединений доказано с помощью физико-химических методов (ИК- и УФ-спектроскопии, спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и в ряде случаев рентгеноструктурного анализа).

1. Амидинатные комплексы непереходных элементов

а. Элементы первой группы (Li, Na, K)

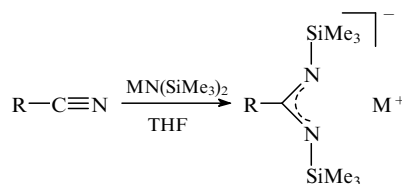
Амидинатные производные щелочных металлов (в основном лития и натрия) вызывают интерес исследователей, поскольку являются исходными соединениями для синтеза других амидинатных комплексов. К настоящему времени в литературе описано два основных метода синтеза подобных соединений. Первый способ заключается в присоединении металлоорганического соединения $R-M$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) к карбодиимидам по двойной связи $N=C$.^{31–33}



$R^1, R^2, R^3 = \text{Alk}, \text{Ar}; M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; X = \text{Bu}^n, \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.

Альтернативный путь представляет собой депротонирование амидинов металлоорганическим основанием, например Bu^nLi , $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ или $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$.^{34–36} Как правило, приведенные выше реакции протекают с количественными выходами.

Для получения 1,3-бис(триметилсилил)амидинатных комплексов разработан^{9, 37–40} удобный метод — взаимодействие органического нитрила с бис(триметилсилил)амидом щелочного металла.

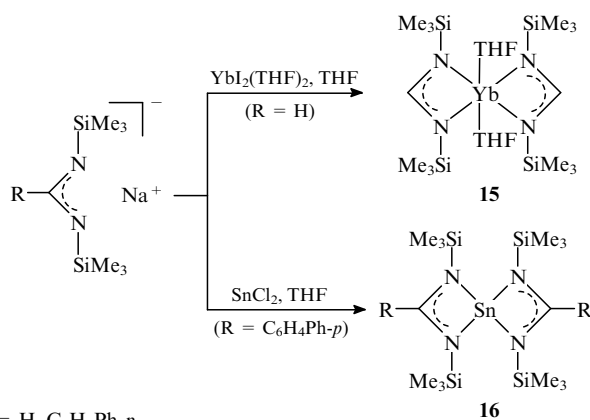


$R = \text{Alk}, \text{Ar}; M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.

Подробное обсуждение особенностей синтеза этих соединений и примеры их использования для получения целого ряда 1,3-бис(триметилсилил)амидинатных комплексов переходных и непереходных элементов можно найти в опубликованном ранее обзоре⁹.

Амидинатные комплексы металлов 1 группы вступают в реакции с органическими электрофилами, приводящие к замещенным амидинам, а при взаимодействии с галогени-

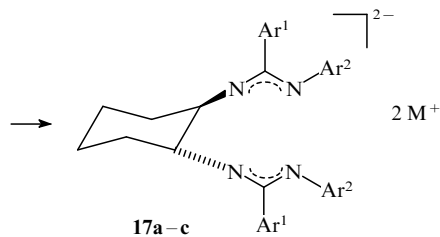
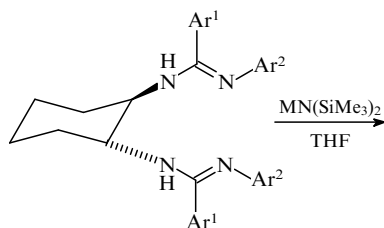
дами металлов образуют соответствующие амидинатные комплексы. Примером использования амидинатных комплексов щелочных металлов в синтезе соответствующих производных переходных и непереходных элементов является получение комплексов **15** и **16**.^{41, 42}



R = H, C₆H₄Ph-*p*.

Подробно такие реакции будут рассмотрены в соответствующих подразделах. Работы по синтезу различных амидинатных комплексов из производных металлов 1 группы, опубликованные до 1994 г., систематизированы в обзорах^{6–9}. Этот метод продолжает широко использоваться и в настоящее время. Новым направлением его развития стало получение стерически загруженных и(или) хиральных амидинатных производных щелочных металлов. В дальнейшем из таких соединений могут быть получены соответствующие комплексы переходных металлов, которые могут найти практическое применение в асимметрическом катализе.⁴³

В 2002 г. прямым металлизированием амидинов бис(триметилсилил)амидами лития, натрия и калия были синтезированы хиральные бис(амидинатные) комплексы **17a–c** (см.⁴⁴).

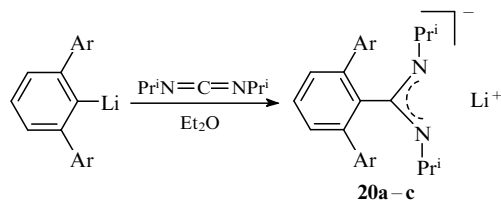


Ar¹ = Ar² = C₆H₄Me-*p*: M = Li (**a**), K (**c**);

Ar¹ = C₆H₄Bu^t-*p*, Ar² = C₆H₄OMe-*p*, M = Na (**b**).

Аналогичные триметилсилильные производные **18** получены авторами работы³⁵ присоединением N-анионов, образующихся из бис(триметилсилиламино)ов под действием 2 экв. бутиллития, по связи C≡N бензонитрила. Если же в данной реакции использовать эквимолярное количество основания и нитрила, то образуется моноамидинатный комплекс лития **19** (схема 1).

Стерически затрудненные амидинатные комплексы **20a–c** синтезированы недавно взаимодействием соответствующих ариллитиевых производных и диизопропилкарбодиимида.³⁴



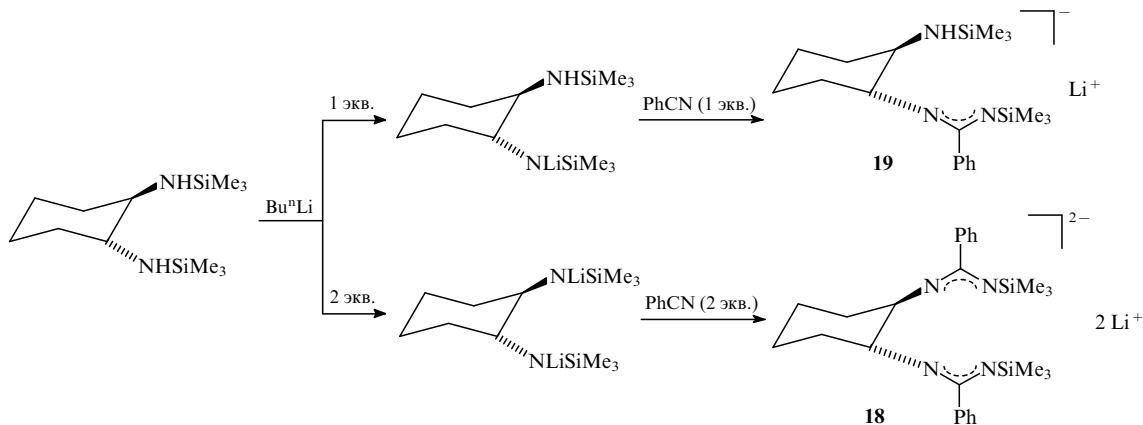
Ar = Ph (**a**), C₆H₄Bu^t-*p* (**b**), 2,4,6-Me₃C₆H₂ (**c**).

6. Элементы второй группы (Mg, Ca, Sr, Ba)

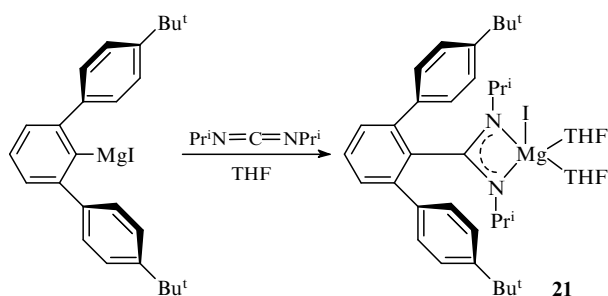
Амидинатные комплексы элементов 2 группы изучены значительно меньше, чем их аналоги на основе щелочных металлов. Работы по синтезу первых, опубликованные до 1994 г., рассмотрены в обзоре⁹. После 1994 г. не было опубликовано ни одной работы по синтезу амидинатных комплексов кальция, стронция и бария, а получению соответствующих магниевых производных посвящено лишь несколько работ, которые мы здесь и рассмотрим. Следует отметить, что на сегодняшний день не известно ни одного амидинатного комплекса бериллия.

Как и в случае амидинатных комплексов металлов 1 группы, для получения магниорганических производных используют три основных метода, причем первые два харак-

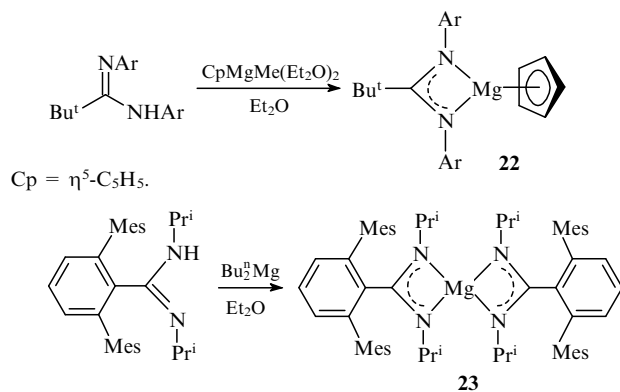
Схема 1



теризуются высокими выходами продуктов (>80%). Так, комплекс **21** синтезирован³⁴ присоединением стерически затрудненного арилмагнийиодида по двойной связи N=C в диизопропилкарбодиимиде. Этот комплекс был выделен и охарактеризован в виде сольвата с ТГФ.

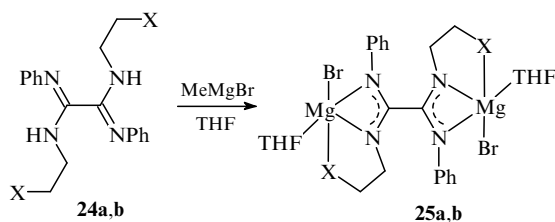


В результате депротонирования амидинов под действием магнийорганических соединений были получены моно- (**22**)⁴⁵ и бис(амидинатные) (**23**)³⁴ комплексы.



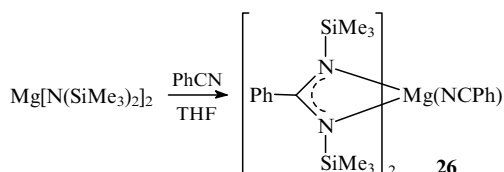
Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

С использованием аналогичной методологии из бис(амидинов) **24a,b** синтезированы⁴⁶ биядерные магневые комплексы **25a,b**.



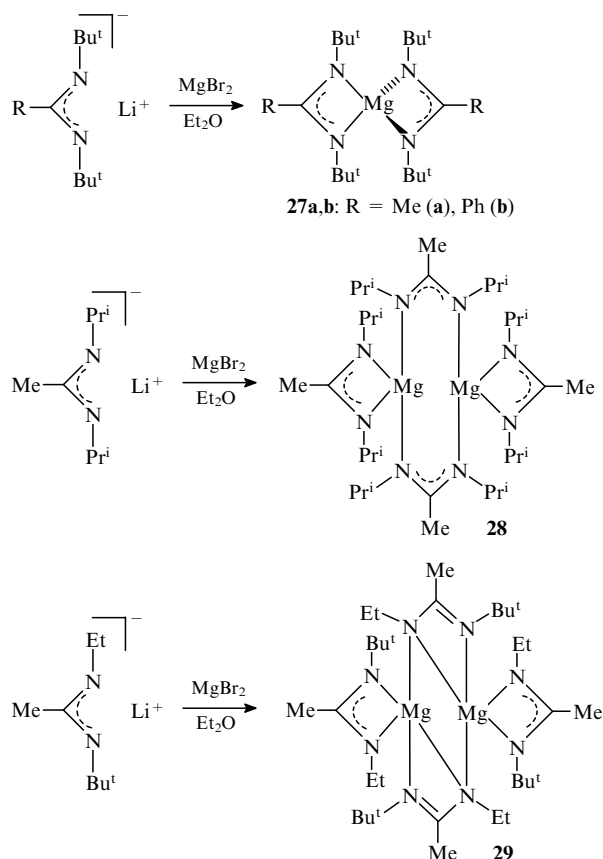
X = OMe (a), NMe₂ (b).

Присоединение магниевой соли гексаметилдисилазана по кратной связи C≡N бензонитрила приводит к 1,3-бис(триметилсилил)амидинатному комплексу магния **26** (см.⁴⁷).



Амидинатные комплексы магния можно получать также обменом амидинатным лигандом между литиевой солью амидината и галогенидом магния.⁴⁸ Такие реакции обычно проводят в эфире, движущей силой процесса является образование нерастворимой соли LiX (X = Cl, Br). В зависимости от природы алкильных заместителей у атомов азота в ами-

динатном лиганде образуются либо моноядерные (**27a,b**), либо биядерные (**28, 29**) магневые комплексы.



В настоящее время основное внимание в химии амидинатных комплексов металлов 2 группы уделяется синтезу стерически загруженных лигандов (например, комплексов типа **21** и **23**). Такие производные были в дальнейшем использованы для синтеза асимметрических катализаторов на основе переходных металлов.⁴³ В этой связи также представляют интерес комплексы **25a,b** со «стесненной» геометрией. Кроме того, амидинатные производные магния **22** и **25a,b** нашли применение в качестве летучих магнийорганических соединений в технологии CVD (Chemical Vapor Deposition).^{45,46}

в. Элементы двенадцатой группы (Zn, Cd, Hg)

Интерес к амидинатным производным цинка, кадмия и ртути в первую очередь обусловлен их необычными структурными свойствами. Например, для этих соединений характерны наиболее редкие структурные типы координации амидинатного лиганда, такие как **B**,¹⁷ **F**²⁶ и **G**.⁸ Подробно данные о синтезе, строении и свойствах амидинатных комплексов элементов 12 группы обсуждены в обзоре⁸.

После 1994 г. исследования по химии амидинатных комплексов металлов 12 группы не проводились, что связано с высокой токсичностью таких элементов, как кадмий и ртуть, поэтому в данном обзоре мы эту группу соединений рассматривать не будем.

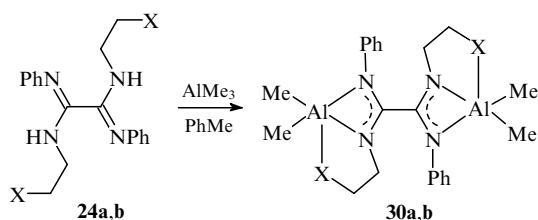
г. Элементы тринадцатой группы (B, Al, Ga, In, Tl)

Среди амидинатных комплексов металлов 13 группы первостепенное значение имеют производные алюминия, которые широко применяются как катализаторы полимеризации олефинов.^{49–52} Амидинатные комплексы галлия, индия и таллия

в настоящее время представляют ограниченный теоретический и практический интерес (с 1994 г. было опубликовано всего несколько работ,^{23, 53–57} посвященных этим соединениям). После открытия на рубеже 1970-х гг. Лаппертом с соавт.^{58, 59} борорганических амидинатных комплексов в литературе появилась лишь одна статья⁶⁰ по получению новых амидинатных производных бора. Во всех трех работах отмечаются трудности выделения этих соединений бора, поскольку при их синтезе образуется большое количество побочных продуктов.

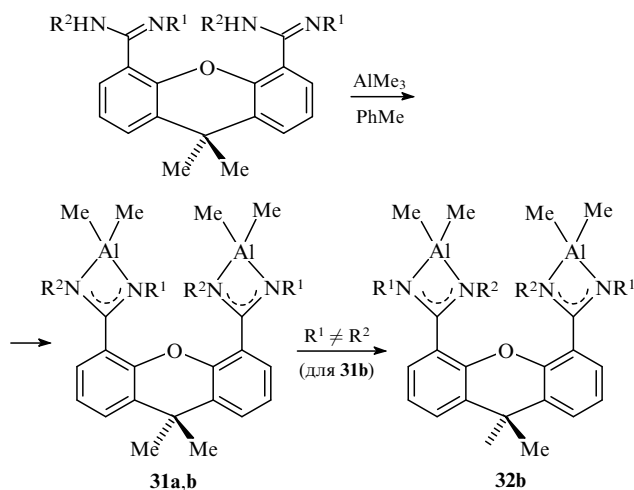
Можно выделить четыре основных подхода к синтезу амидинатных комплексов элементов 13 группы.

Первый подход заключается в депротонировании амидинов алюминийорганическими соединениями, чаще всего триметилалюминием. Таким способом из бис(амидинов) **24a,b** были получены комплексы **30a,b** со «стесненной» геометрией.⁴⁵



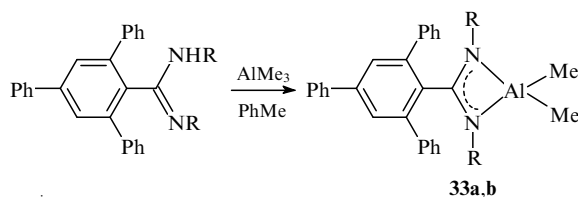
X = OMe (a), NMe₂ (b).

Аналогично были синтезированы бис(амидинатные) комплексы **31a,b**.⁶¹ Во всех случаях наблюдались умеренные выходы продуктов (35–60%). Если при амидиновых атомах азота в соединениях **31** содержатся различные заместители, то такой комплекс в растворе существует в виде двух структурных изомеров **31b** и **32b**. В зависимости от взаимной ориентации двух амидинатных лигандов эти изомеры обладают либо C_s- (**31b**), либо C₂-симметрией (**32b**). Барьер вращения, определенный методом ЯМР (EXCHSY-эксперимент),⁶¹ очень низкий и составляет 0.00(4) ккал·моль⁻¹.



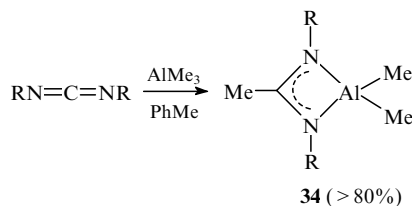
R¹ = R² = Prⁱ (a); R¹ = Et, R² = Bu^t (b).

С помощью этого же метода с удовлетворительными выходами получены диалкилгаллиевые амидинатные производные,⁵⁶ а также алюминийорганические комплексы **33a,b**, содержащие объемные амидинатные лиганды.⁶²



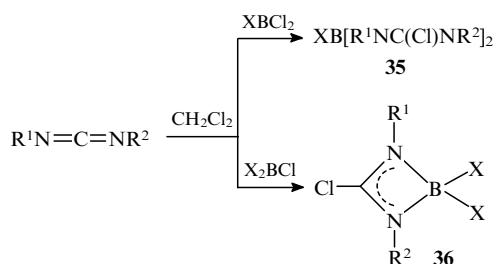
R = Prⁱ (a), Cy (b).

Второй подход основан на присоединении триалкилпроизводных алюминия по двойной связи N=C в карбодиимидах.^{63, 64} Такие реакции протекают в мягких условиях (комнатная температура, инертный растворитель) и с высокими выходами.



R = Prⁱ, Cy, 2,6-Prⁱ₂C₆H₃, 1-адамантил.

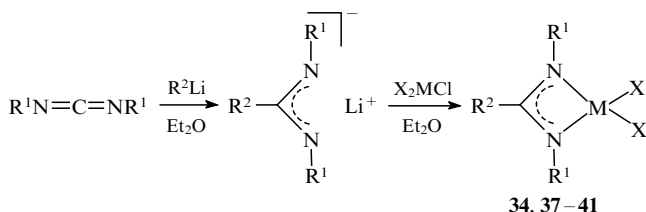
Модификацией этого метода является присоединение фрагмента B–Cl по двойной связи карбодиимидов. Эту реакцию Лапперт с соавт.^{58, 59} использовал для синтеза амидинатных комплексов бора **35** и **36**.



R¹, R² = Ar; X = Cl, OAlk.

Однако отсутствие данных РСА для комплексов **35**, **36** не позволяет однозначно определить координацию амидинатного лиганда.

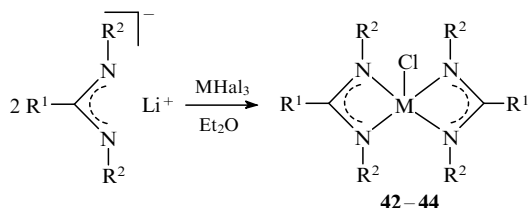
Третий, наиболее широко распространенный подход к синтезу амидинатных комплексов элементов 13 группы включает реакцию амидинов лития с галогенидами соответствующих металлов. При использовании в качестве галогенида диалкилметаллхлорида этим способом были получены диалкилпроизводные (X = Alk) алюминия (**34**),^{63–65} галлия (**37**), индия (**38**) и таллия (**39**) (см.⁶⁵). Из трихлоридов алюминия и галлия синтезированы соответствующие дихлорамидинатные комплексы **40**^{63, 64} и **41**.⁵⁴



M = Al (**34**, **40**), Ga (**37**, **41**), In (**38**), Tl (**39**);

X = Alk (**34**, **37**–**39**), Cl (**40**, **41**); R¹ = Alk, SiMe₃; R² = Alk.

Если в реакцию вводить двойной избыток исходной амидиновой соли, то образуются бис(амидиновые) комплексы алюминия, галлия и индия — соединения **42–44** соответственно.^{53, 54, 63}



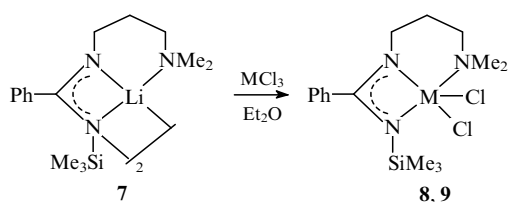
42–44

42: M = Al; R¹ = Me, Bu^t; R² = Prⁱ, Cy;

43: M = Ga; R¹ = H, Me; R² = Me, Bu^t, Ph;

44: M = In, R¹ = Bu^t, R² = Cy.

Аналогичным путем были синтезированы амидиновые комплексы алюминия **8** и галлия **9** со «стесненной» геометрией.²³

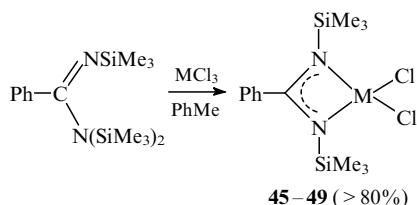


8, 9

M = Al (**8**, 85%), Ga (**9**, 78%).

Выходы комплексов, полученных с использованием трех описанных выше подходов, колеблются от удовлетворительных до высоких (40–90%).

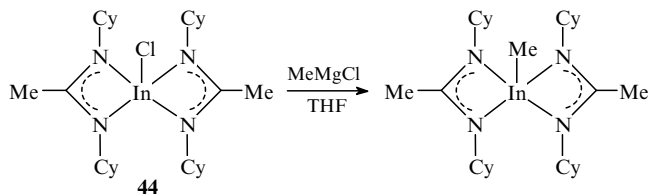
Наконец, четвертый подход — это метатезис связей N–Si в триметилсилилзамещенном амидине и M–X в галогенидах металлов 13 группы. Этот способ был успешно применен для синтеза соответствующих дихлорамидинатных производных бора (соединение **45**), алюминия (**46**), галлия (**47**), индия (**48**) и таллия (**49**).⁶⁰ Все реакции протекают в мягких условиях и приводят к целевым продуктам с высокими выходами.



45–49 (> 80%)

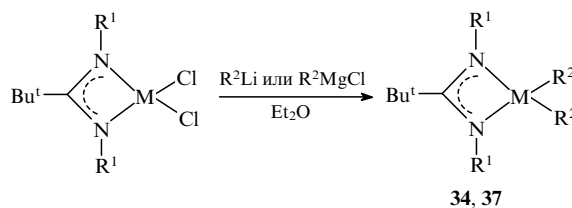
M = B (**45**), Al (**46**), Ga (**47**), In (**48**), Tl (**49**).

Моно- и диалкильные производные комплексов элементов этой группы могут быть также получены реакцией соответствующих моно- и дихлоридов с алкиллитиевыми соединениями. Так, при обработке хлорида амидинового комплекса индия **44** метилмагниихлоридом происходит замещение атома хлора на метильную группу.⁵³



44

Этим способом был синтезирован ряд диалкиламидинатных комплексов алюминия⁶³ и галлия.⁵⁴

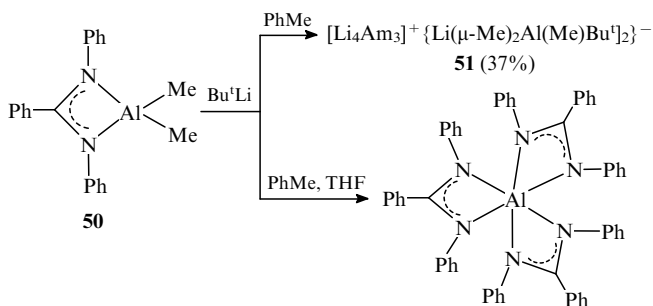


34, 37

34: M = Al; R¹ = Prⁱ, Cy; R² = Bn, CH₂Bu^t;

37: M = Ga; R¹ = Prⁱ, Bu^t, Cy; R² = Me, Et, Bn.

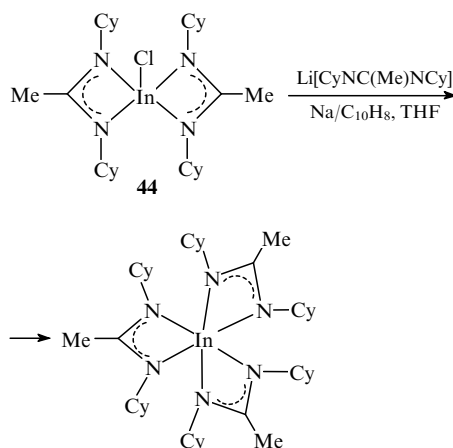
Следует отметить, что амидиновые комплексы элементов 13 группы не обладают свойствами кислот Льюиса. Так, при обработке производного алюминия **50** *трет*-бутиллитием в толуоле происходит вытеснение амидинового лиганда из координационной сферы алюминия с образованием соединения **51** (см.⁶⁶), т.е. наблюдается полная деструкция исходного комплекса. В полученном продукте **51** катионный фрагмент (Li₄Am₃)⁺ представляет собой литий-азотный кластер. Необычный продукт выделен и при действии *трет*-бутиллития на соединение **50** в смеси толуол–ТГФ.¹⁰ Наряду с неидентифицированными соединениями образуется трис(амидиновый) комплекс алюминия.



50

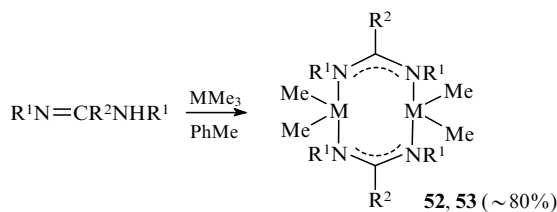
51 (37%)

Альтернативным способом синтеза трис(амидиновых) комплексов является реакция бис(амидиновых) производных с литиевой солью соответствующего амидинового лиганда. Таким методом был получен трис(амидиновый) индиевый комплекс из хлорида **44**.⁵³



44

Для галлия и индия известны биядерные комплексы, содержащие мостиковый амидиновый лиганд. Так, соединения **52** и **53** получены взаимодействием амидинов с триметилпроизводными галлия⁵⁶ и индия.⁵⁷

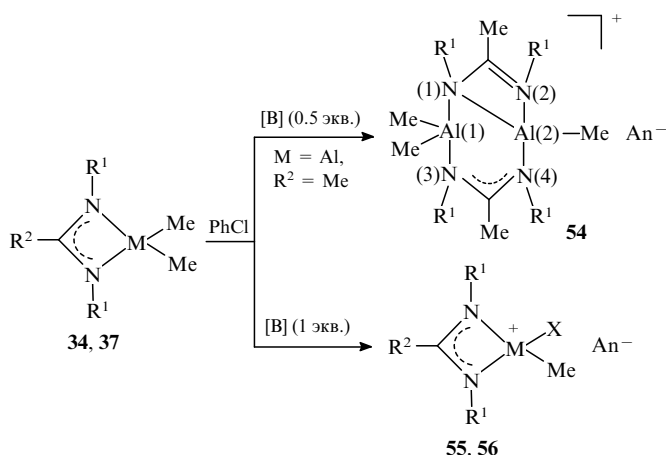


52: M = Ga; R¹ = R² = Me; R¹ = H, R² = Ph;

53: M = In, R¹ = Cy, R² = H.

Основная область применения амидинатных комплексов элементов 13 группы — катализ полимеризации олефинов. В этих процессах наибольшую активность проявляют катионные моноалкильные комплексы с центральным атомом алюминия,^{49, 50, 55} исследованы также их галлиевые аналоги.⁵⁵ Такие катионные комплексы были получены с количественными выходами в результате реакции дезалкилирования алюминиевых (34) и галлиевых (37) производных под действием арилборных реагентов — [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] или B(C₆F₅)₃.

В зависимости от того, какое количество реагента используется (0.5 экв. или 1 экв.), в ходе реакции образуются би- (54) или моноядерные (55, 56) комплексы алюминия и галлия. Если в качестве катионного активатора используется эквивалентное количество [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄], то продукты содержат в металлоорганическом катионе группировку X = NMe₂Ph.



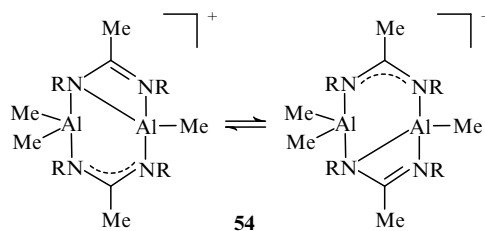
M = Al (34, 54, 55), Ga (37, 56); R¹ = Prⁱ, Cy; R² = Me, Bu^t;

[B] = [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], X — отсутствует, An = [B(C₆F₅)₄];

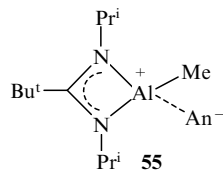
[B] = B(C₆F₅)₃, X — отсутствует, An = [MeB(C₆F₅)₃];

[B] = [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄], X = NMe₂Ph, An = [B(C₆F₅)₄].

В биядерных комплексах 54 два амидинатных лиганда имеют разный тип координации с атомами алюминия.⁴⁹ Один лиганд связан по μ - η^1, η^1 -типу с двумя атомами алюминия (структура F, см. раздел II). Другой лиганд координирован с одним атомом алюминия по смешанному μ - η^2, η^1 -типу (структура D), а со вторым образует донорно-акцепторную связь, т.е. координирован по η^1 -типу. Расстояния Al—N для амидинатного комплекса 54 (R¹ = Prⁱ, An = [B(C₆F₅)₄]) составляют 1.979 (Al(2)—N(1)), 1.927 (Al(2)—N(2)) и 2.027 Å (Al(1)—N(1)).⁵⁵ В растворах комплексы 54 проявляют динамическую активность, которая была исследована методом спектроскопии ЯМР ¹H.⁵⁵ Наблюдаемые динамические равновесия можно представить следующим образом:



Катионные комплексы 55 (R¹ = Prⁱ, R² = Bu^t) были использованы в качестве катализаторов в реакции полимеризации этилена.⁴⁹ Оказалось, что их эффективность зависит от природы аниона An[−] и от температуры.



Так, соединение 55 (An = [MeB(C₆F₅)₃]) при 23°C в CD₂Cl₂ проявляет низкую каталитическую активность. Повышение температуры до 60°C (проведение полимеризации в толуоле) приводит к значительному увеличению активности (до 700 г · моль^{−1} · ч^{−1} · атм^{−1});[‡] при этом образующийся полиэтилен (ПЭ) имеет следующие характеристики: средневесовая молекулярная масса (M_n) равна 176 100, отношение M_w:M_n = 2.84 (M_w — среднечисленная молекулярная масса). Более активный катализатор образуется из амидинатного комплекса 34 (R¹ = Prⁱ, R² = Bu^t) при использовании в качестве деметилирующего агента [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]. Такой комплекс 55 (An = [B(C₆F₅)₄]) более активен в реакции полимеризации этилена: его активность в толуоле при 60°C составляет 2480 (M_n = 272 200, M_w/M_n = 3.30), а при 85°C — 3050 г · моль^{−1} · ч^{−1} · атм^{−1} (M_n = 184 700, M_w/M_n = 2.23).

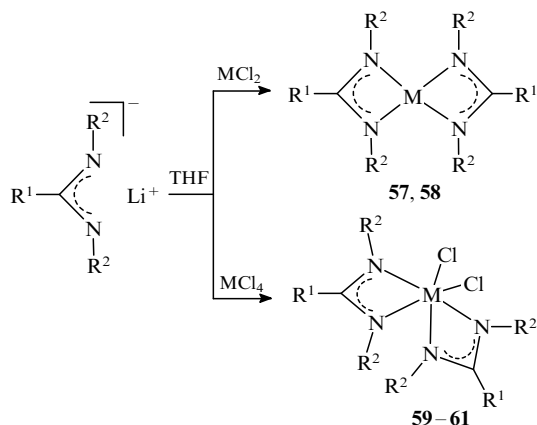
Полимеризация этилена в присутствии алюминиевых амидинатных комплексов 54 и 55 стала предметом детального теоретического исследования.^{67–70} Было проведено моделирование этого процесса с помощью различных квантово-химических методов: неэмпирического *ab initio*,^{67, 70} полуэмпирических (AM1)⁶⁹ и DFT.^{67, 68, 70} Расчеты показали, что перенос полимерной цепи происходит по механизму β -гидридного сдвига. Биядерные комплексы типа 54 проявляют низкую каталитическую активность вследствие высокого барьера активации для скоростьопределяющей стадии внедрения этилена. Более активными катализаторами полимеризации являются моноядерные комплексы 55. Активность зависит от их концентрации в растворе. Показано, что наличие объемных заместителей (например, Bu^t и Prⁱ) в амидинатном лиганде способствует образованию моноядерных комплексов и снижает энергетический барьер внедрения этилена при полимеризации. К аналогичному эффекту приводит и повышение температуры.

Галлиевые амидинатные комплексы 56 также используются как катализаторы полимеризации олефинов. Кроме того, их применяют для приготовления материалов на основе нитрида галлия.^{71–73}

[‡] Активность катализатора определяется количеством полимера, образующимся в расчете на 1 моль катализатора за 1 ч при давлении 1 атм.

д. Элементы четырнадцатой группы (Si, Ge, Sn, Pb)

В последнее время наблюдается повышенный интерес к амидинатным комплексам элементов 14 группы как потенциальным исходным соединениям для получения полупроводниковых материалов на основе нитридов германия и олова.⁷⁴ Основным методом синтеза амидинатных производных двух- (**57**, **58**) и четырехвалентных (**59–61**) элементов является взаимодействие хлоридов элементов с 2 экв. амидината лития.^{75–80}



57, **60**: M = Ge, R¹ = Me, R² = Prⁱ;

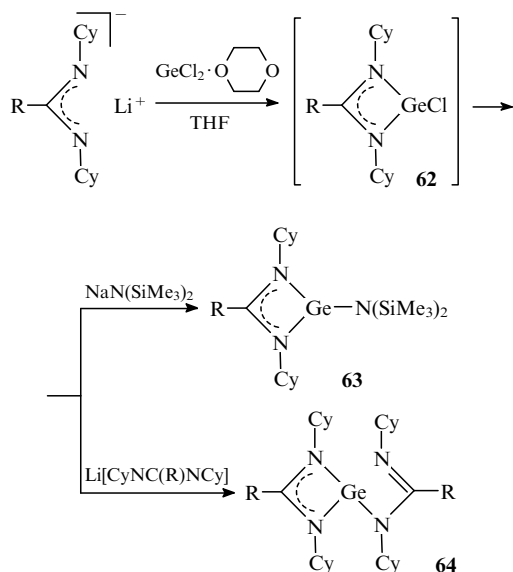
58: M = Sn; R¹ = Me, Bu^t, Ph; R² = Cy, SiMe₃, SiMe₂Ph;

59: M = Si, R¹ = Me, R² = Prⁱ;

61: M = Sn; R¹ = H, Me, Bu^t; R² = Cy, SiMe₃.

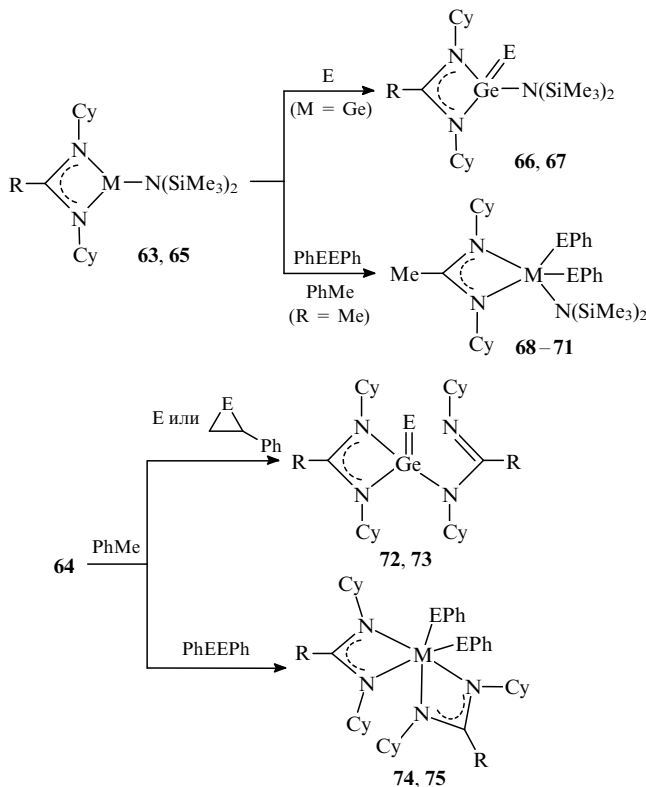
Эти реакции протекают в мягких условиях и для тетравалентных элементов приводят к соответствующим бис(амидинатным) комплексам **57–61** с удовлетворительными выходами (> 50%).

При введении одного эквивалента литиевой соли в реакцию с дихлоридом германия процесс удается селективно остановить на стадии образования монопроизводного **62** (см.⁷⁸). Последующее добавление NaN(SiMe₃)₂ в реакционную смесь приводит к соответствующему силиламиноамидинатному производному **63**. Если двухвалентное производное германия **62** содержит объемные заместители (например, циклогексил), то второй амидинатный лиганд координируется с центральным атомом по σ-типу с образованием комплекса **64**.



R = Me, Bu^t.

Амидинатные производные двухвалентных германия (**63**, **64**) и олова (**65**) вступают в реакции окислительного присоединения халькогенов (серы и селена).^{78, 79, 81} В качестве реагентов в этих процессах были использованы элементные сера и селен,⁷⁸ 2-фенилтиран(селениран), а также органические дисульфиды(диселениды).^{79, 81}

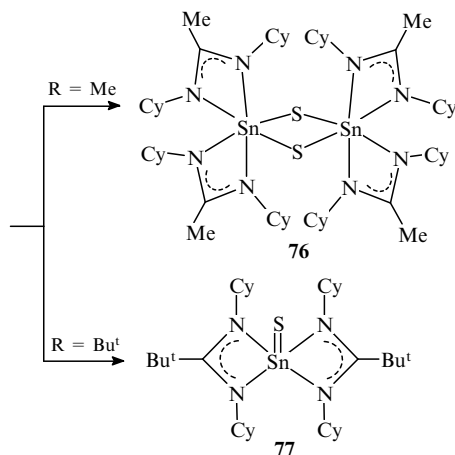
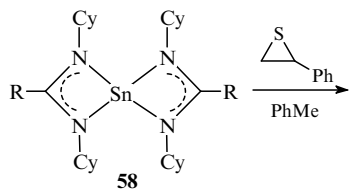


R = Me, Bu^t; M = Ge (**63**, **68**, **69**), Sn (**65**, **70**, **71**);

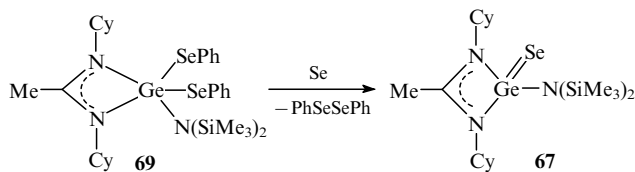
E = S (**66**, **68**, **70**, **72**, **74**), Se (**67**, **69**, **71**, **73**, **75**).

Продукты таких превращений образуются с высокими выходами (> 80%). Строение комплексов **66–75** было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Длина связи Ge–N в η¹-координированном амидинатном лиганде находится в диапазоне 1.8–2.0 Å, т.е. короче соответствующих связей Ge–N в хелатированном амидинатном лиганде (2.0–2.05 Å). Интересно отметить, что при образовании дисульфидных(или диселенидных) амидинатных комплексов германия **74**, **75** происходит изменение координации второго амидинатного лиганда. Такие превращения не характерны для Sn-аналогов, что обусловлено меньшим атомным радиусом германия по сравнению с атомом олова. В комплексах **72**, **73** (так же как и в исходном соединении **64**) один из амидинатных лигандов связан с металлом посредством только одного атома азота.

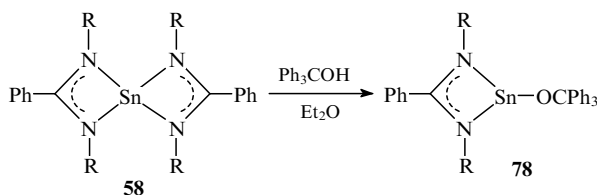
На структуру комплексов, образующихся в результате окислительного присоединения, влияет и стерическая загруженность самих амидинатных лигандов. Так, строение продукта реакции соединения **58** с фенилтираном зависит от объема заместителя при атоме углерода амидинатного фрагмента.⁷⁹ Если заместителем является метильная группа, то образуется мостиковый бисульфидный димер **76**. Если же амидинатный лиганд содержит объемный *трет*-бутильный заместитель, то вследствие стерической загруженности атома олова в этой реакции получается только мономерный комплекс **77**, содержащий двойную связь Sn = S.



При взаимодействии бис(селенидного) комплекса германия **69** с элементарным селеном образуется соединение **67** и выделяется дифенилдиселенид.⁸¹



Смешанные амидинат-алкоксидные комплексы олова(II) **78** получали реакцией соответствующих силиламинных производных **58** с трифенилметанолом.⁸⁰ По данным PCA в обоих комплексах наблюдается достаточно редкое для соединений олова координационное число 3.



R = SiMe₃, SiMe₂Ph.

Соединения **78** оказались активными катализаторами полимеризации лактида в толуоле при 80°C. Комплекс **78** с триметилсилильным заместителем обладал активностью, равной 63.5 кг·моль⁻¹ (полидисперсность образующегося полимера составляла 1.48), что более чем в два раза превышало активность соединения с диметилфенилсилильной группой (28.9 кг·моль⁻¹, однако полидисперсность полимера — 1.18).

В заключение следует отметить, что за последние десять лет не было опубликовано ни одной статьи по амидинатным производным свинца. Ссылки на более ранние исследования свинецамидинатных комплексов приведены в обзоре⁹.

е. Элементы пятнадцатой группы (Sb, Bi)

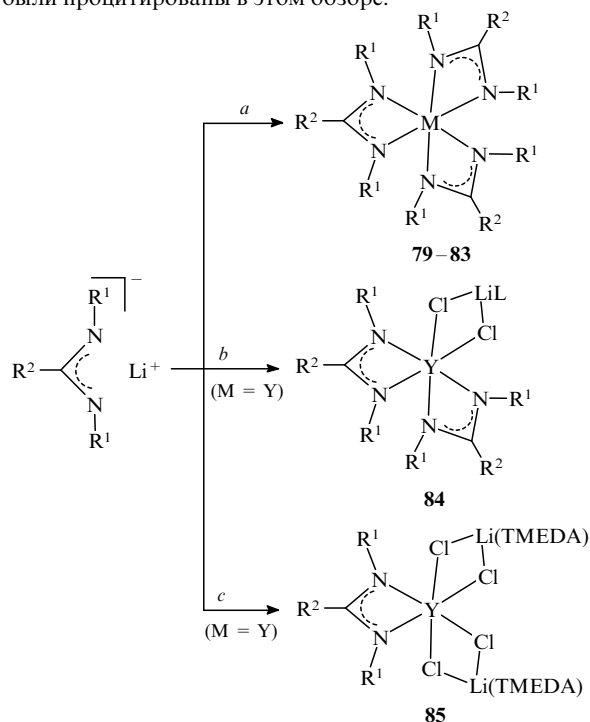
Амидинатные комплексы сурьмы и висмута пока не нашли практического применения, что связано с их лабильностью и

сложностью получения. Все имеющиеся сведения по химии таких производных, полученные до 1994 г., можно найти в обзорах^{6,9}. Амидинатные производные фосфора и мышьяка относятся к чисто органическим соединениям, поэтому в рамках настоящей работы, посвященной металлоорганическим комплексам, не рассматриваются.

2. Амидинатные комплексы переходных элементов

а. Элементы третьей группы (Sc, Y, лантаниды и актиниды)

За последнее десятилетие химия амидинатных комплексов элементов подгруппы лантана получила значительное развитие. Большая часть результатов проведенных исследований представлена в обзоре⁸², вышедшем в 2002 г. В настоящей работе мы рассмотрим лишь статьи, которые не были процитированы в этом обзоре.



a — MCl₃ (1/3 экв.), Et₂O; b — YCl₃ (1/2 экв.), N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (TMEDA) или THF; c — YCl₃ (1 экв.), TMEDA, THF;

79: M = La; R¹ = Prⁱ; R² = Me, Bu^t;

80: M = Nd; R¹ = Cy; R² = Me, Ph;

81: M = Gd, R¹ = Cy, R² = Me;

82: M = Yb; R¹ = Cy; R² = Me, Ph;

83: M = Y, R¹ = Cy, R² = Ph;

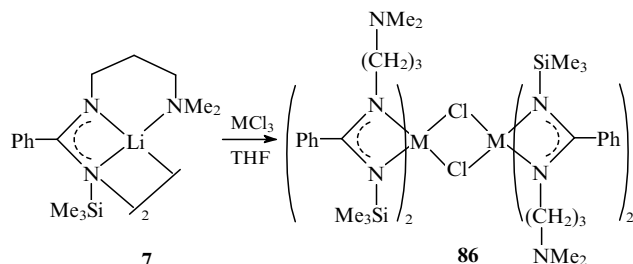
84: R¹ = SiMe₃, 2,6-Et₂C₆H₃; R² = Ph, *p*-Tol; L = TMEDA, THF;

85: R¹ = Prⁱ, R² = 2,6-Mes₂C₆H₃.

Как и для большинства комплексов переходных металлов, основным методом синтеза трис(амидинатных) производных металлов подгруппы лантана **79–83** является реакция соответствующих амидинатных солей щелочных металлов (как правило, литиевых) с коммерчески доступными хлоридами лантанидов.^{23,82–85} Эти взаимодействия протекают в мягких условиях и приводят к целевым продуктам с высокими выходами.

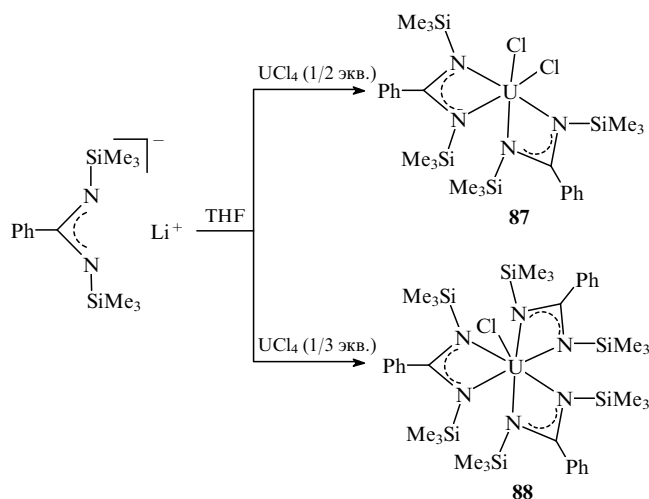
В некоторых случаях в ходе реакции (например, для иттрия) могут получаться устойчивые аддукты **84** и **85**, содержащие один или два координированных по хлоридным группам атома лития.

Следует отметить, что в силу большего атомного радиуса металлов подгруппы лантана для них более характерно образование бис- и трис(амидинатных) комплексов, чем для элементов 13 группы (B, Al, Ga, In). Так, взаимодействие литиевого производного **7** с трихлоридами лантана и церия приводит к бис(амидинатным) биядерным комплексам **86**, содержащим пентакоординированные диметиламиногруппы, в то время как трихлориды алюминия и галлия в аналогичных условиях образуют моноамидинатные комплексы со «стесненной» геометрией **8** и **9**.²³ Выходы комплексов **86** составляют ~70%.

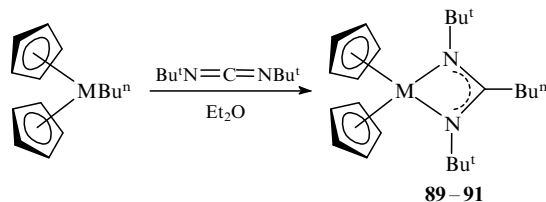


M = La (67%), Ce (78%).

При реакции двух или трех эквивалентов амидината лития с тетрачлоридом урана образуются бис- (**87**) и трис- (бензамидинатные) (**88**) комплексы урана соответственно (выходы 60–70%).⁸⁶ Соответствующие моно- и тетразамещенные амидинатные производные получены не были.



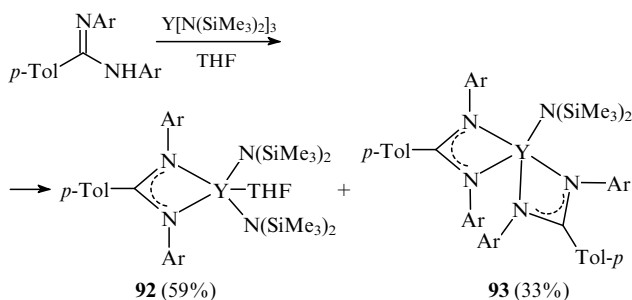
Альтернативным методом получения амидинатных комплексов лантанидов является внедрение карбодиимида по связи металл–углерод алкильных производных металлов. Этот метод был применен для синтеза соединений европия, иттербия и гадолиния.⁸⁷ Так, амидинатные производные **89–91** получены взаимодействием ди(*tert*-бутил)карбодиимида с дициклопентадиенильными комплексами *n*-бутиллантанида.



M = Er (**89**), Y (**90**), Gd (**91**).

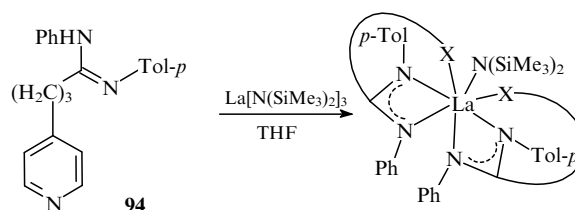
Депротонирование ариламидинов силилированными трис(амидными) соединениями лантанидов приводит к соот-

ветствующим амидинатам. Так, описано⁸⁸ получение смеси моно- (**92**) и бис(амидинатных) (**93**) комплексов иттрия.



Ar = 2,6-Et₂C₆H₃.

В аналогичной реакции из амидина **94** образуется соответствующий бис(амидинатный) комплекс лантана, в котором амидинатные лиганды тридентатны.⁸⁸



X = (CH₂)₃Py-4.

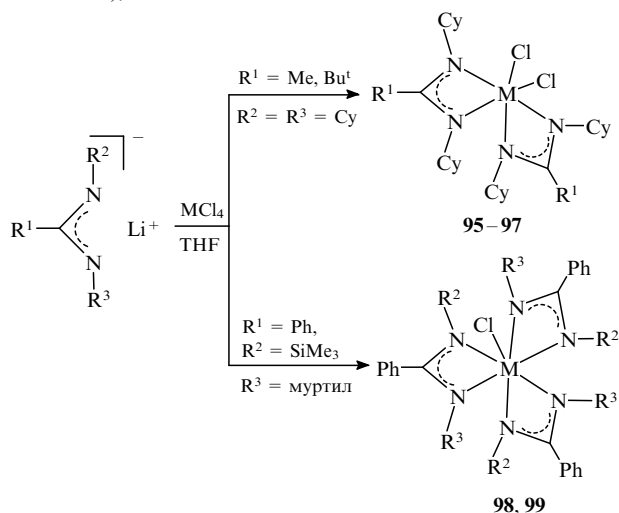
Свойства амидинатных комплексов лантанидов изучены мало. Динамическое поведение некоторых их представителей в растворах, а также реакции с олефинами и терминальными алкинами описаны в обзоре⁸². Практический интерес к этим соединениям вызван их высокой каталитической активностью в реакциях полимеризации этилена (соединение **86**),⁸⁹ ε-капролактона (комплексы **79–83**),⁸⁴ D,L-лактида (производные **84** и их феноксидные аналоги, полученные замещением атома хлора на группу ОС₆H₃R₂-2,6, где R = Me, Bu^t),⁸⁵ а также при циклотримеризации фенилизотианата (комплекс **90**).⁸⁷ Образующиеся полимеры имеют высокую молекулярную массу (> 10⁴) и обладают низкой полидисперсностью (< 2). Кроме того, летучие амидинатные производные лантана были использованы для получения мембран методом химического осаждения из газовой фазы.⁸³

6. Элементы четвертой группы (Ti, Zr, Hf)

Среди опубликованных за последнее десятилетие работ по амидинатным комплексам различных элементов наибольшее число посвящено производным металлов 4 группы. Это обусловлено целым рядом причин: дешевые и коммерчески доступные исходные реагенты, легкость получения подобных комплексов, их термическая стабильность и, самое главное, потенциальные возможности применения в такой важной области, как каталитическая полимеризация олефинов.

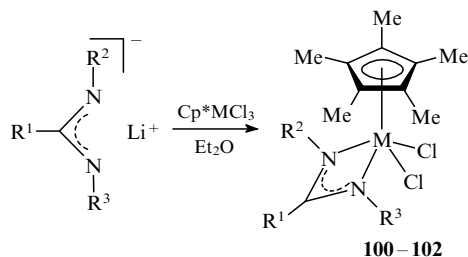
Как и для производных элементов других групп, для синтеза амидинатных комплексов металлов 4 группы наиболее широко используется реакция амидината лития с галогенидом (как правило, хлоридом) соответствующего металла. Реакции с этими коммерчески доступными реагентами протекают в мягких условиях и приводят к целевым продуктам с приемлемыми выходами (> 60%). Литиевые соли различных амидинатных лигандов обычно получают *in situ* из карбодиимидов и алкиллитиевых производных. Можно выделить и проиллюстрировать примерами три типа взаимодействий амидинатов лития с производными металлов 4 группы:

— с хлоридами (в зависимости от типа лиганда образуются либо бис- (**95–97**), либо трис(амидинатные) (**98, 99**) производные);^{83, 90–93}



M = Ti (**95, 98**), Zr (**96, 99**), Hf (**97**); муртил — 6,6-диметилбицикло-[3.1.1]гепт-2-илметил.

— с моноциклопентадиенильными производными (продукты — моноамидинатные моноциклопентадиенильные соединения **100–102**);^{94–97}



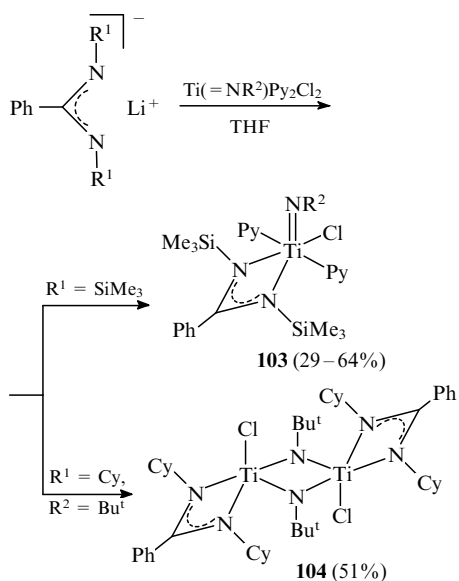
Cp* = η⁵-C₅Me₅;

100: M = Ti, R¹ = Me, R² = R³ = SiMe₃;

101: M = Zr; R¹ = H, Me, Bu^t, Ph; R² = R³ = Prⁱ, SiMe₃;
R² = Et, R³ = Bu^t;

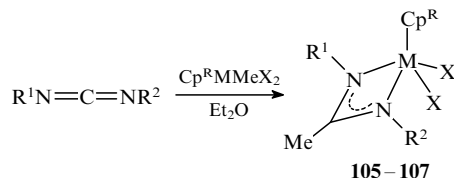
102: M = Hf; R¹ = Me; R² = R³ = SiMe₃; R² = Et, R³ = Bu^t.

— с моноимидными комплексами (продукты — моноамидинатные моноимидные комплексы **103** или их димеры **104**).^{98, 99}



R² = Bu^t, Ar.

Другим довольно распространенным методом получения амидинатных комплексов металлов 4 группы является внедрение свободного карбодиимида по σ-связи металл–углерод. Этот подход был успешно применен для синтеза моноциклопентадиенильных моноамидинатных комплексов титана (**105**), циркония (**106**) и гафния (**107**).^{100–105} В качестве внедряемого фрагмента выступает алкильная (чаще всего метильная) группа. Реакции внедрения протекают в мягких условиях и характеризуются хорошими выходами целевых продуктов.

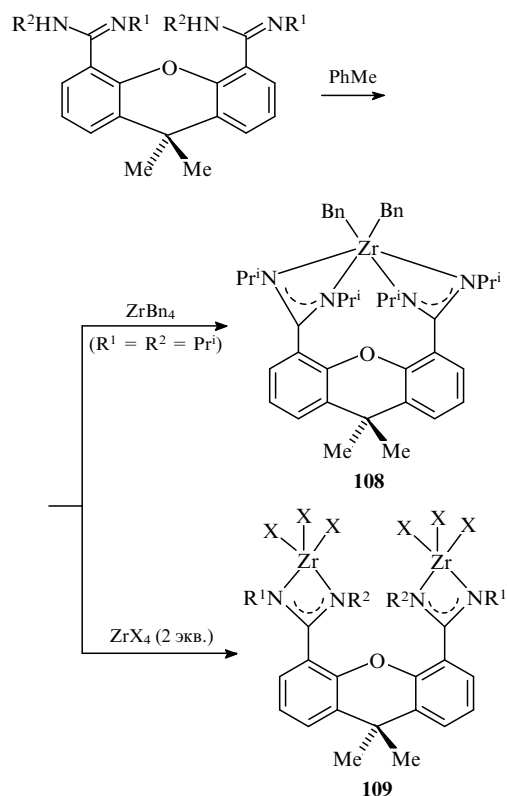


105: M = Ti; R¹ = Bu^t, Cy; R² = Et, Prⁱ, 2,6-Me₂C₆H₃; Cp^R = Cp, Cp*;
X = Me;

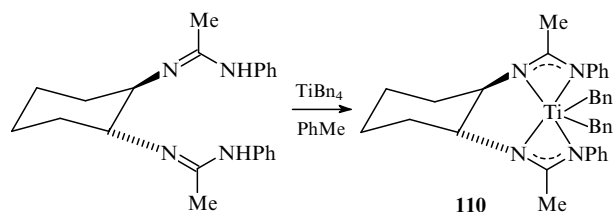
106: M = Zr; R¹ = Et, Prⁱ, Bu^t, Cy, *o*-Tol; R² = Et, Prⁱ, Bu^t, Bu^t,
neo-C₅H₁₁, Bn, 3-ClC₆H₄, Mes; Cp^R = Cp, Cp*;
X = Me, Cl;

107: M = Hf, R¹ = Et, R² = Bu^t, Cp^R = Cp*, X = Me.

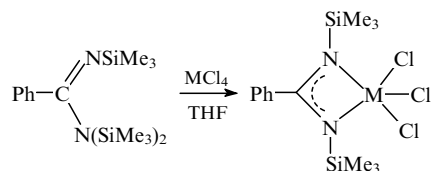
Третий способ синтеза комплексов титана и циркония заключается в уже рассмотренной выше реакции депротонирования амидинов. В качестве депротонирующих реагентов применяются, например, тетрабензилные и тетракис(диметиламидные) производные металлов. С использованием этой методики были получены комплексы циркония **108** и **109**, содержащие стерически затрудненные амидинатные лиганды.^{95, 106} Авторы работы¹⁰⁷ синтезировали аналогичным путем бис(амидинатный) комплекс титана **110**. Этот метод, однако, используется значительно реже, чем два предыдущих, поскольку он требует значительно большей продолжительности синтеза, в ряде случаев — использования повышенных температур, что обычно приводит к снижению выходов продуктов.



R¹ = R² = Prⁱ, X = Bn; R¹ = Et, R² = Bu^t, X = NMe₂.



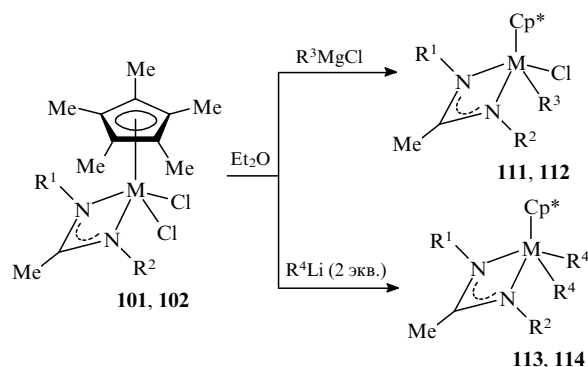
Еще одним подходом к синтезу амидинатных комплексов металлов 4 группы является реакция метатезиса между тетрахлоридами металлов и силилированными производными амидинов.^{9, 108}



$M = \text{Ti, Zr.}$

В настоящее время этот метод практически не используется в силу его синтетической ограниченности и наличия других, более удобных способов синтеза.

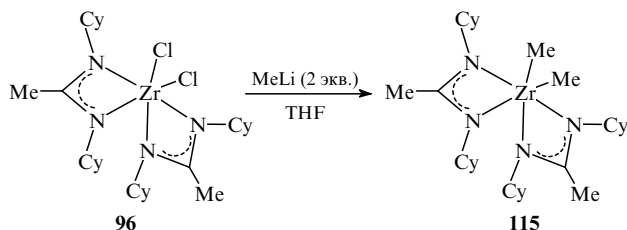
Свойства амидинатных комплексов металлов 4 группы изучены довольно подробно. Так, исследована реакция моноциклопентадиенильных моноамидинатных дихлоридных комплексов **101**, **102** с реактивами Гриньяра и литийорганическими соединениями (1 или 2 экв.). В результате этих взаимодействий с выходами 40–80% образуются моно- (**111**, **112**) и диалкиламидинатные (**113**, **114**) производные соответственно.^{109–113}



$M = \text{Zr (101, 111, 113); Hf (102, 112, 114);}$

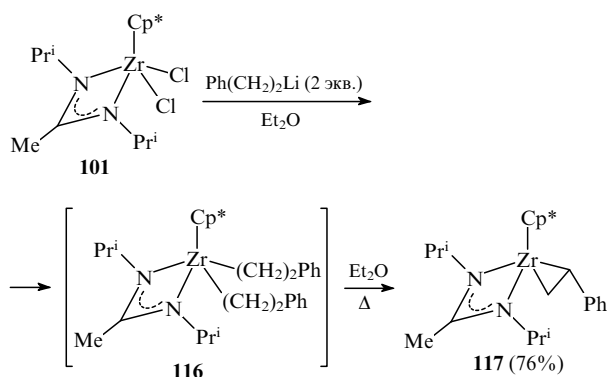
$R^1 = \text{Et, } R^2 = \text{Bu}^t; R^1 = R^2 = \text{Pr}^i; R^3 = \text{Me, Bu}^i; R^4 = \text{Bu}^n, \text{Bu}^i.$

Аналогично протекает реакция бис(амидинатного) дихлоридного комплекса циркония **96** с 2 экв. метиллития, приводящая к соединению **115**.⁹²

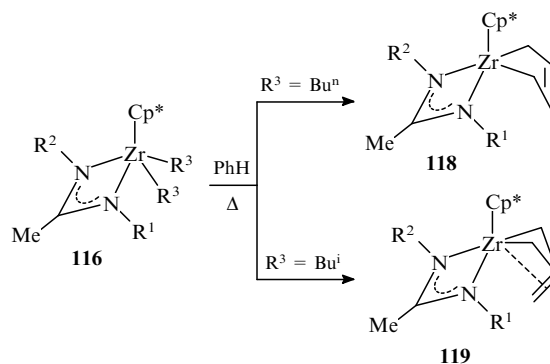


В отличие от металлоценовых диалкильных комплексов, их амидинатные аналоги значительно более устойчивы к реакциям β -гидридного элиминирования. Некоторые амидинатные производные претерпевают термические превращения, приводящие к металлоциклическим продуктам. Так, промежуточный диалкильный комплекс **116**, образующийся

из дихлорида **101** ($R^1 = R^2 = \text{Pr}^i$) и диалкиллития, превращается при нагревании в эфире в производное фенилциркония-нациклопропана **117** (см.¹¹⁰).

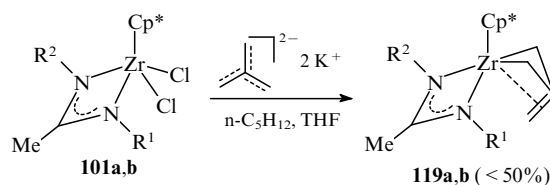


При термолитизе *n*-бутильных и изобутильных производных **116** в качестве основных продуктов с умеренными выходами образуются комплексы **118** и **119**, а также выделяются бутан и изобутан соответственно (установлено методом спектроскопии ЯМР) и водород.^{109, 111} Механизм подобных термических превращений на сегодняшний день не установлен.



$R^1 = R^2 = \text{Pr}^i; R^1 = \text{Et, } R^2 = \text{Bu}^t; R^3 = \text{Bu}^n, \text{Bu}^i.$

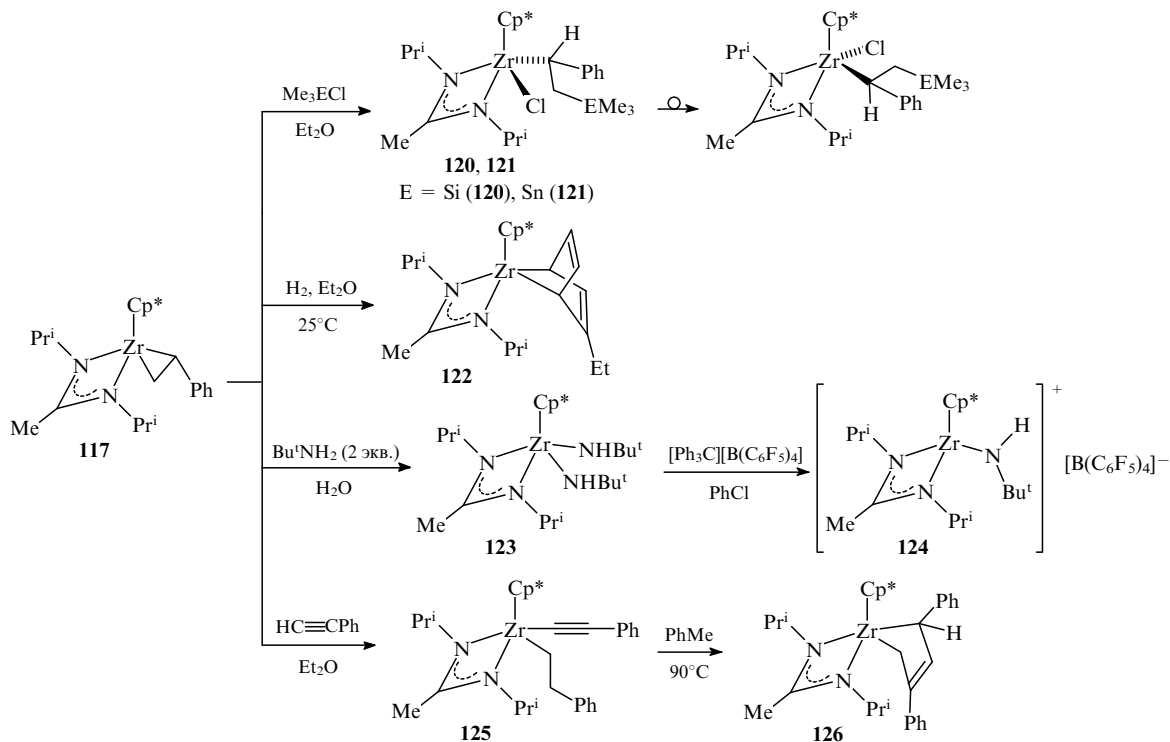
Триметилметановые (ТММ) производные **119a, b** были получены другим путем — реакцией соответствующих дихлоридов **101a, b** с дикалиевой солью изобутилена.¹¹⁴



$R^1 = R^2 = \text{Pr}^i$ (**a**); $R^1 = \text{Et, } R^2 = \text{Bu}^t$ (**b**).

Химические свойства цирконияциклопропанового комплекса **117** и ТММ-производных **119** были подробно изучены в работах^{111, 114, 115}. Отличительной особенностью этих соединений является их высокая реакционная способность по отношению к мягким электрофильным агентам, таким как Me_3SiCl , Me_3SnCl и др.,^{111, 115} что не характерно для простых σ -алкильных комплексов циркония. Как правило, все реакции с участием соединений **117** и **119** протекают с количественными выходами. Квантово-химические расчеты, проведенные методом DFT для комплекса **119a**,¹¹³ показали высокую поляризацию основного состояния, что экспериментально подтверждается довольно большим дипольным моментом этого соединения (3.5 Д). Следовательно, органический лиганд (ТММ) в таких комплексах обладает значительным отрицательным зарядом и способен вступать во

Схема 2



взаимодействие даже с мягкими органическими электрофилами.

Описаны¹¹¹ реакции фенилцирконациклопропанового производного **117** с триметилхлорсиланом и -станнаном с раскрытием трехчленного цикла. Образующиеся в результате этого взаимодействия хиральные металлоорганические комплексы **120**, и **121** эмеризуются в бензоле при комнатной температуре (схема 2).

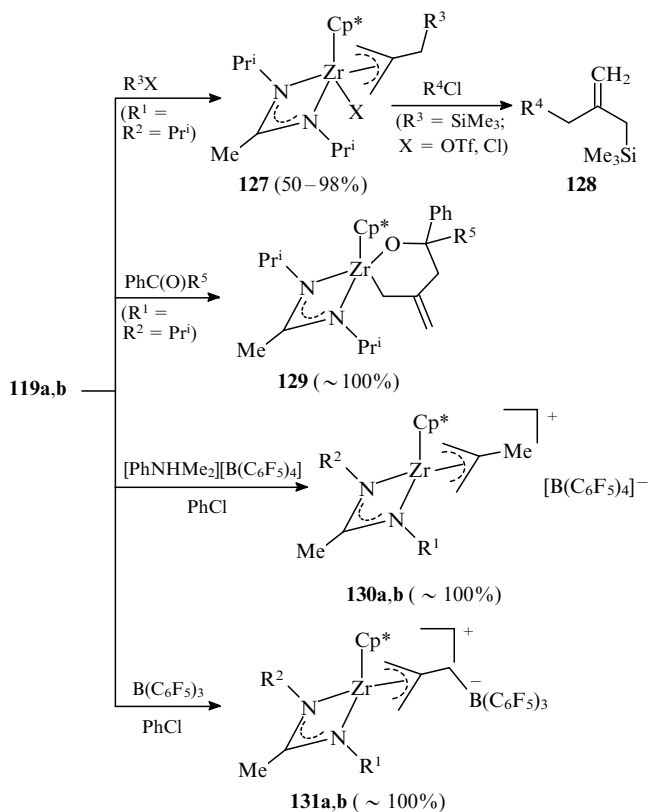
Соединение **117** реагирует при комнатной температуре с водородом, при этом получается необычный цирконанорборнадиеновый комплекс **122** (см.¹¹¹). Последний представляет особый интерес как термодинамически устойчивая гомоароматическая структура. В комплексе **122** имеются две σ-связи Zr—C длиной 2.313(2) и 2.3501(19) Å. Относительно короткие контакты металла с олефиновыми атомами углерода (~2.51 Å), свидетельствующие о наличии невалентных взаимодействий между электронодефицитным атомом циркония и двойными связями C=C норборнадиенового фрагмента, дополнительно стабилизируют данную структуру.

Метатезис σ-алкильной связи в соединении **117** в присутствии избытка *tert*-бутиламина приводит к соответствующему бис(амидному) производному **123**. Следует отметить, что диметильное производное **105** (R¹ = Et, R² = Bu^t, Cp^R = Cp*) в аналогичной реакции совершенно инертно даже при повышенных температурах.¹¹¹ В присутствии [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄][−] бис(амидный) комплекс **123** претерпевает уникальную реакцию дезаминирования с образованием катионного комплекса **124**.

Протолиз соединения **117** фенилацетиленом приводит к образованию σ-алкинильного производного **125**. При термоллизе последнее перегруппировывается в цирконациклопентенильный комплекс **126**.

Триметилметановый комплекс **119a** также реагирует с мягкими органическими электрофилами. Полученные в результате такого нуклеофильного замещения триметилсилильные производные **127** (R³ = SiMe₃; X = Cl, OTf) при обработке сильными электрофилами (например, В-катехолхлорбораном или триметилхлорстаннаном) образуют несимметрично замещенные изобутилены **128**.¹¹⁵

Реакция ТММ-комплекса **119a** с карбонильными соединениями приводит к производным **129** — продуктам внедрения по кратной связи C=O.



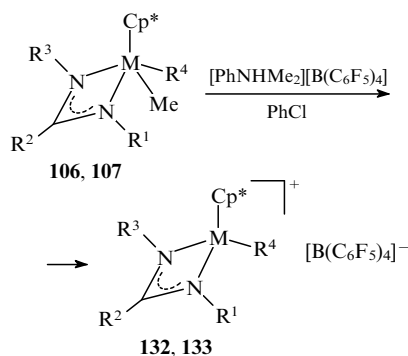
R¹ = R² = Prⁱ (**a**); R¹ = Et, R² = Bu^t (**b**); R³ = Me, Et, Bn, SiMe₃;

R⁴ =  B; SnMe₃; R⁵ = H, Ph; X = OTf, Cl, Br.

Комплексы **119a,b** реагируют также с кислотами Бренстеда (например, с $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) и Льюиса (например, с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$). При этом образуются соответствующие аллильные катионные (**130a,b**) и цвиттер-ионные (**131a,b**) производные.¹¹⁵ Переход от нейтрального ковалентного комплекса **119b** к металлильному производному **130b** сопровождается заметным укорочением связей $\text{Zr}-\text{N}$ — с 2.2306(12) до 2.149(3) Å. Подобный эффект укорочения связей металл–азот по сравнению с нейтральными комплексами характерен также для большинства катионных амидинатных производных других элементов, например алюминия, галлия⁵⁶ и рутения.¹⁰

Несмотря на многообразие возможных реакций с участием амидинатных комплексов металлов 4 группы, основное внимание уделяется использованию их производных в качестве катализаторов полимеризации олефинов.¹¹⁰ Для этих целей из диалкильных комплексов **106**, **107** под действием $[\text{Me}_2\text{NHP}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ как протонирующего реагента с количественным выходом получены моноалкильные катионные комплексы циркония **132** (см.^{102–104, 116–120}) и гафния **133** (см.¹²¹).

Поистине уникальной находкой явилось открытие того, что подобные моноалкильные комплексы являются эффективными катализаторами стереорегулярной живой полимеризации целого ряда α -олефинов (этилена, пропилена, бут-1-ена, 4-метилпент-1-ена, гекс-1-ена, окт-1-ена, дец-1-ена, додец-1-ена), а также гекса-1,5-диена. При проведении полимеризации этих непредельных соединений в хлорбензоле при -10°C получают изотактические полимеры с практически количественным выходом и низкой (< 1.1) полидисперсностью, что является отличительной характеристикой живой полимеризации. β -Гидридное элиминирование в этих условиях практически не наблюдается. Наиболее эффективным катализатором является катионный комплекс **132** ($\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{Bu}^t$),¹⁰² но и другие комплексы, например соединения **132** с $\text{R}^1 = \text{Bn}$, *neo*- C_5H_{11} , проявляют близкую активность.¹⁰⁴ Применение данных катализаторов позволяет получать различные блок-сополимеры¹⁰³ и изотактические–атактивные блок-сополимеры по механизму вырожденного переноса алкильной группы (подробнее см. работу¹²⁰). Изучено строение каталитически активных частиц.¹²⁰

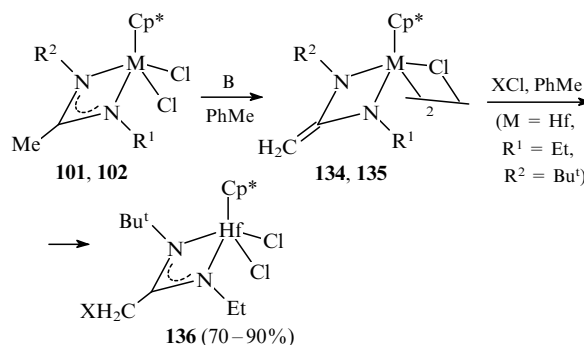


106, **132**: $\text{M} = \text{Zr}$; $\text{R}^1 = \text{Et}$, Pr^i , Bu^i , Bu^t , *neo*- C_5H_{11} , Cy , Bn , *o*-Tol, 3- ClC_6H_4 , Mes ; $\text{R}^2 = \text{H}$, Me , Bu^t , Ph ; $\text{R}^3 = \text{Et}$, Pr^i , Bu^i , Cy ; $\text{R}^4 = \text{Me}$, Et , Bu^i ;

107, **133**: $\text{M} = \text{Hf}$; $\text{R}^1 = \text{Et}$; $\text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^3 = \text{Bu}^t$; $\text{R}^4 = \text{Me}$, Bu^i .

Ряд моноамидинатных комплексов титана **105** и циркония **106** был испытан в качестве катализаторов полимеризации этилена в присутствии метилаломоксана (MAO).^{92, 101, 121–123} Для этой реакции были проведены квантово-химические расчеты.¹⁵ Подробный анализ результатов полимеризации изложен в недавно опубликованном обзоре⁵.

Из последних сообщений о свойствах амидинатных комплексов металлов 4 группы следует упомянуть работу¹²⁴, в которой изучены реакции дихлоридных производных циркония (**101**) и гафния (**102**). Так, при взаимодействии с сильными ненуклеофильными основаниями эти соединения образуют димерные производные **134** и **135** соответственно.

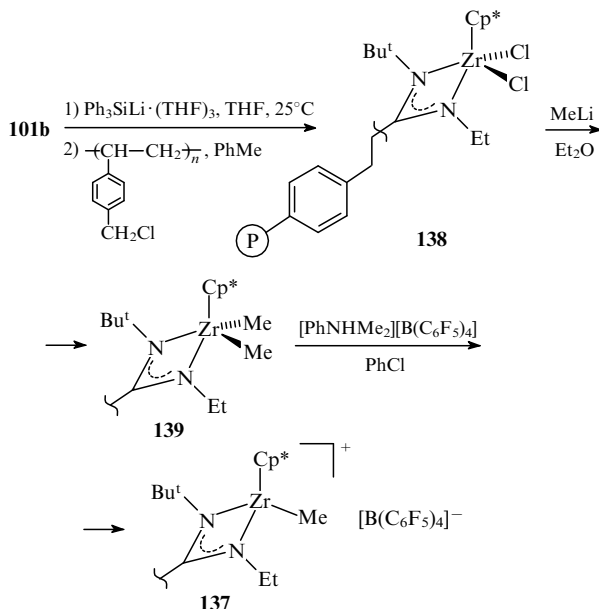


$\text{B} = \text{Ph}_3\text{SiLi}$, $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{M} = \text{Zr}$ (**101**, **134**), Hf (**102**, **135**);

$\text{X} = \text{CH}_2\text{Cl}$, Bn , SiMe_2Cl .

В димерах **134**, **135** депротонированный атом углерода амидинатного лиганда обладает нуклеофильными свойствами. Так, гафниевый комплекс **135** ($\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Bu}^t$) реагирует с такими органическими электрофилами, как CH_2Cl_2 , BnCl , SiMe_2Cl_2 , с образованием замещенных по CH_2 -группе амидинатных производных **136**.¹²⁴

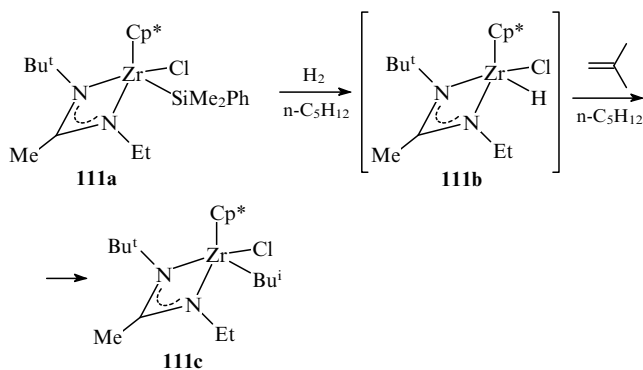
Аналогичная реакция была использована для синтеза амидинатного катализатора **137** на полимерной основе. В качестве подложки применили коммерчески доступный полистирольный полимер Bio-beadsTM S-X1; превращение осуществляли через иммобилизованные циркониевые комплексы **138**, **139**.¹²⁵



(P) — полимер.

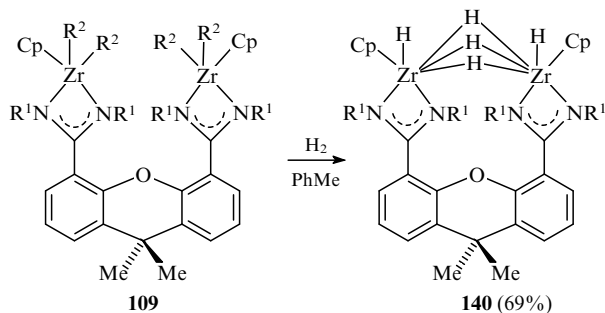
Катионный комплекс **137** обладает значительной устойчивостью к окислению, демонстрируя в то же время высокую каталитическую активность.

Для моноциклопентадиенильных амидинатных комплексов циркония была исследована возможность получения гидридохлоридного моноамидинатного аналога известного катализатора Шварца — Cp_2ZrHCl . При гидрировании силилхлоридного комплекса **111a** образуется соответствующий гидридохлоридный интермедиат **111b** (см.¹²⁶).



Последний неустойчив и быстро разлагается, но может быть зафиксирован в виде продуктов реакций гидроцирконирования α -олефинов, например в виде комплекса **111c** при гидроцирконировании изобутилена.

Недавно был получен устойчивый гидридный амидинатный комплекс циркония **140**.



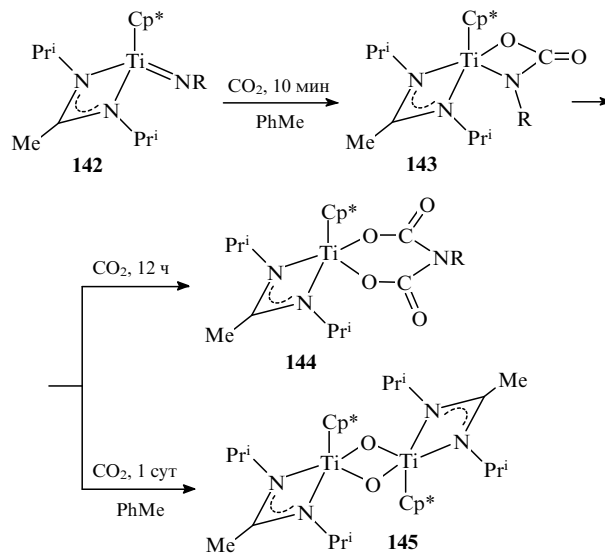
$R^1 = \text{Pr}^i$, $R^2 = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$.

Он образуется при гидрировании соответствующего тетра-кис(триметилсилилметильного) биядерного циркониевого производного **109**.⁹⁵ В растворах комплекс **140** обладает динамической активностью: происходит обмен между мостиковыми и терминальными атомами водорода.

В заключении этой главы стоит отметить еще две недавние публикации^{127, 128}, посвященные изучению реакционной способности амидинатных титановых комплексов **141** и **142**.

Хлоридный лиганд в монохлорпроизводных **141** может быть нуклеофильно замещен на такие группы, как Cp, OAr, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, CHRSiMe_3 , или второй амидинатный лиганд (схема 3).¹²⁷

Пентаметилциклопентадиенильный амидинатный комплекс титана **142** реагирует с CO_2 с быстрым образованием продукта внедрения **143**.¹²⁸ Далее в зависимости от времени обработки реакционной смеси двуокисью углерода получают различные продукты — комплексы **144** или **145**.



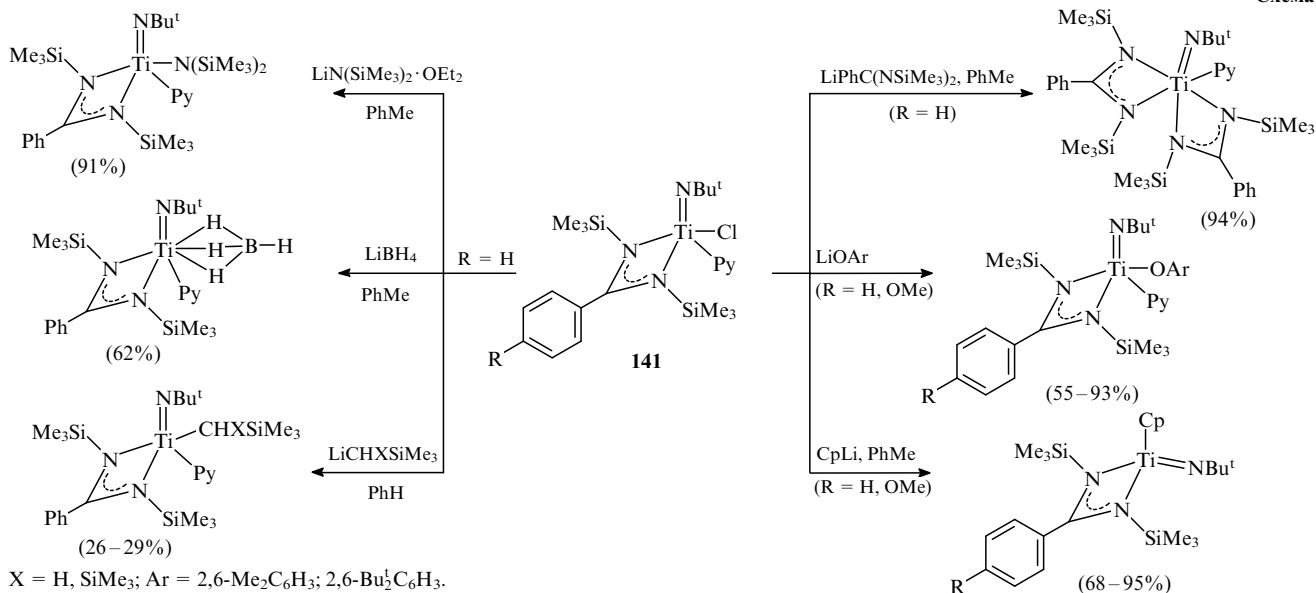
$R = \text{Bu}^t$, 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

в. Элементы пятой группы (V, Nb, Ta)

Амидинатные комплексы элементов 5 группы за последние десять лет были предметом небольшого числа публикаций. Основные исследования были сосредоточены на производных ванадия и тантала; за это время не было синтезировано ни одного амидинатного комплекса ниобия. Более ранние работы по этой тематике систематизированы в обзорах^{8, 9}.

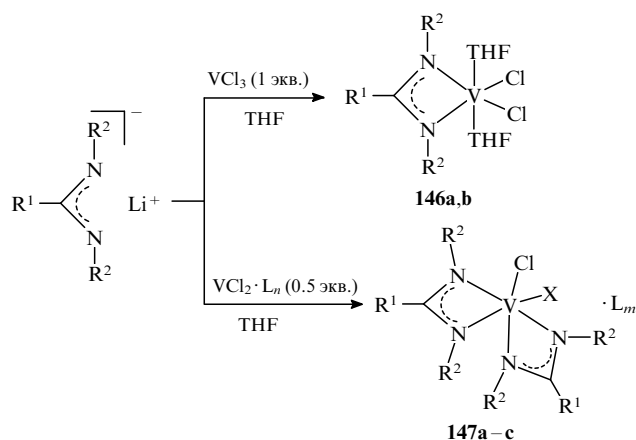
На сегодняшний день единственным методом получения таких производных является взаимодействие амидинатов лития с хлоридами металлов 5 группы или металлооргани-

Схема 3



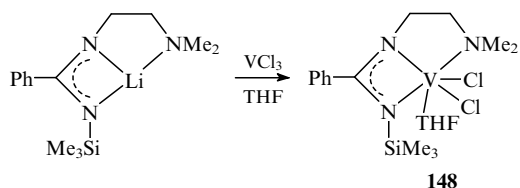
$X = \text{H}$, SiMe_3 ; $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$; 2,6- $\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

ческими хлорсодержащими комплексами.^{129–132} Эти реакции протекают в мягких условиях; выходы продуктов не ниже 50%. С использованием данной методологии были синтезированы, например, моно- (**146a,b**) и бис(амидинатные) (**147a–c**) производные ванадия.

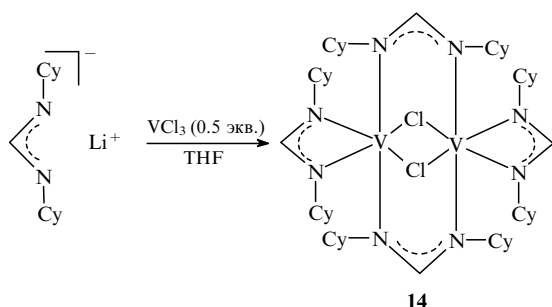


- 146:** R¹ = Ph, R² = SiMe₃ (a); R¹ = Bu^t, R² = Prⁱ (b);
147: R¹ = Ph, R² = SiMe₃ (a); R² = Cy; R¹ = H (b), Me (c);
 L_n = Cl, X = THF, L_m — отсутствует;
 L_n = TMEDA, THF: X = Cl, L_m = L_n.

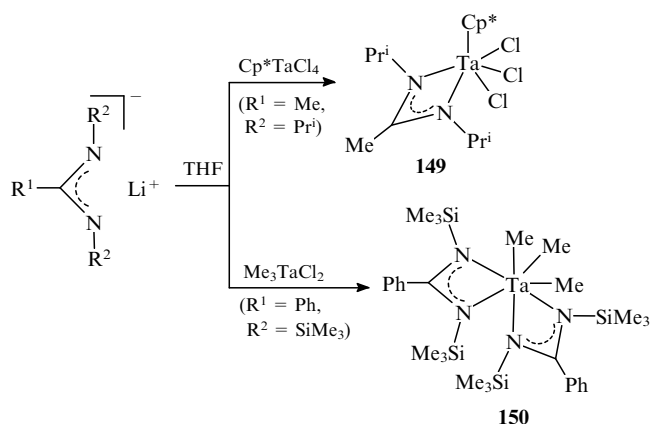
Аналогичным методом получен также комплекс ванадия **148** с тридентатным амидинатным лигандом.¹²⁹



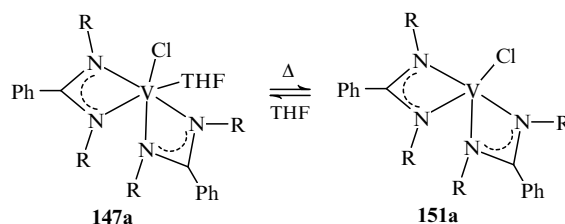
При наличии у атомов азота амидинатного фрагмента стерически загруженных заместителей, таких как циклогексильное кольцо, при реакции хлорида ванадия с 2 экв. литевой амидинатной соли зафиксировано образование мостикового биядерного комплекса **14** (см.¹³⁰).



Для получения моно- (**149**)¹³³ и бис(амидинатных) (**150**)¹³² комплексов тантала из амидинов лития в качестве реагентов были использованы танталорганические хлориды.

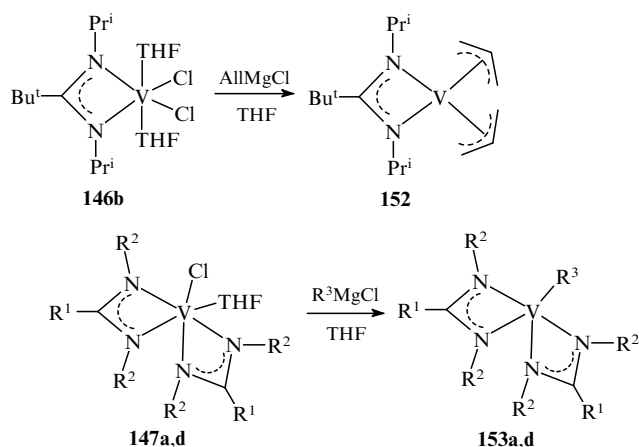


Отличительная черта амидинатных комплексов ванадия — образование аддуктов с донорными молекулами, например с молекулами ТГФ, который обычно используется в качестве растворителя.¹³¹ Таким образом, либо молекулы растворителя, либо лиганд из реагента (металлоорганического комплекса) могут входить в координационную сферу металла. Этот факт объясняется координационной ненасыщенностью атома ванадия в подобных комплексах. Иногда, особенно в случае стерически загруженных комплексов, например соединения **147a**, такое присоединение обратимо — при нагревании продукта образуется пентакоординное соединение ванадия **151a**.



R = SiMe₃.

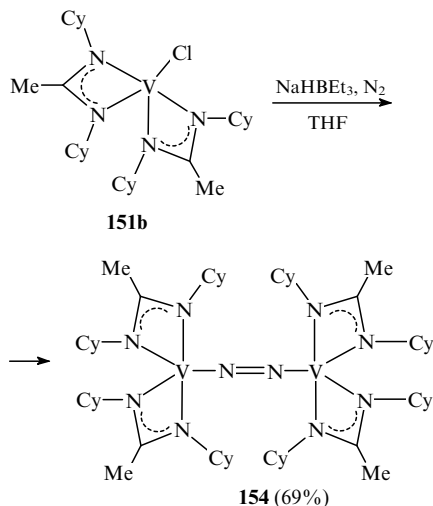
Механизм образования рассмотренных выше амидинатных производных металлов 5 группы можно представить как нуклеофильное замещение хлоридного лиганда на амидинатную группу. Хлоридные лиганды в комплексах **146b** и **147a,d** подвергаются дальнейшему замещению под действием алкильных и аллильных (All) реактивов Гриньяра. В результате с удовлетворительными выходами получают соответствующие производные **152** и **153a,d** (см.^{131, 134}).



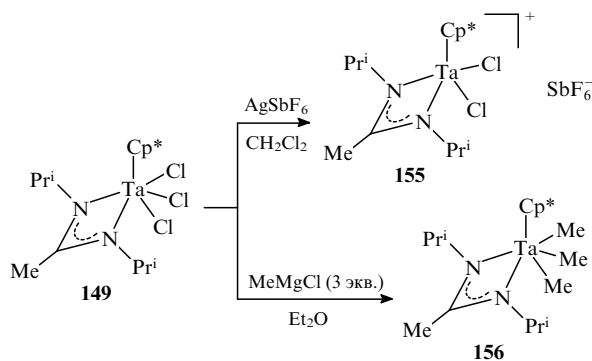
R¹ = Ph, R² = SiMe₃ (a); R¹ = Bu^t, R² = Prⁱ (d); R³ = Et, All.

Стоит обратить внимание на различный тип координации аллильного лиганда в моно- (**153**) и бис(аллильных) (**152**) комплексах ванадия. В первом аллильная группа связана с металлом по η^1 -типу, а во втором оба аллильных лиганда η^3 -координированы.

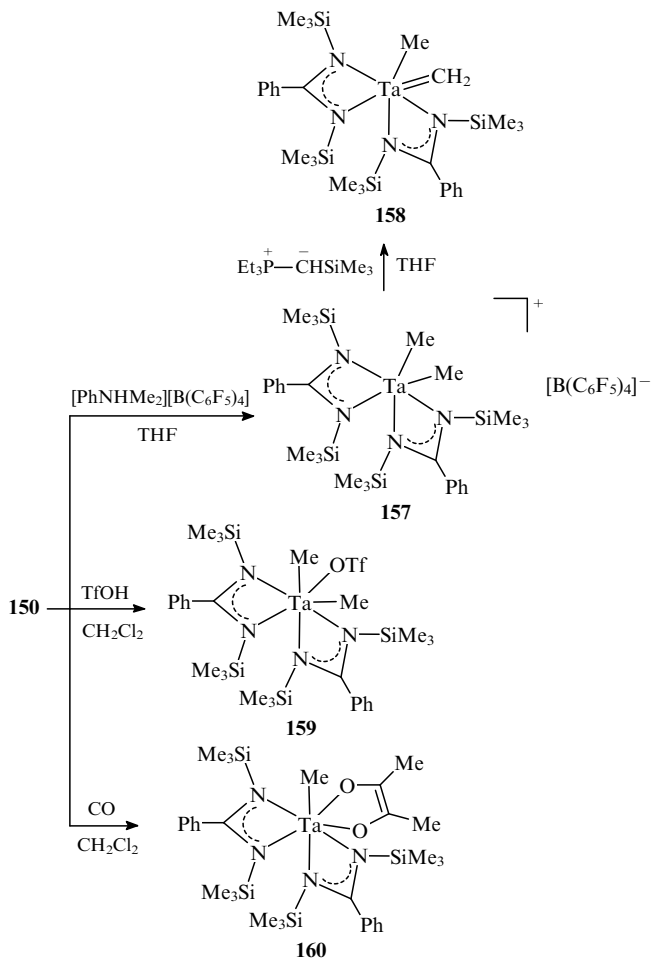
Необычная реакция была обнаружена при восстановлении соединения **151b** триэтилборгидридом натрия в ТГФ.¹³⁰ Продуктом является димерный комплекс **154** с диазо-мостиком, возникающим за счет внедрения молекулы азота из атмосферного воздуха.



Катионное соединение **155** образуется при действии гексафторантимоната серебра на моноциклопентадиенильный амидинатный комплекс тантала **149**.¹³³ Реакция последнего с 3 экв. метилмагнийхлорида приводит к соединению **156**, в котором все три хлоридных лиганда замещены на алкильные группы.



Химические свойства триалкильных бис(амидинатных) производных тантала **150** подробно изучены в работе¹³². Структура продукта протонирования комплекса **150** зависит от природы протонирующего агента. В случае $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ образуется ионное производное **157**, взаимодействие которого с илидом фосфора приводит к карбеновому комплексу **158**. Если же в качестве протонирующего агента используется трифторметансульфонат (TfOH), то получается монотрифторметансульфонатное диалкильное производное **159**. В присутствии избытка CO исходный комплекс **150** претерпевает двойное внедрение диоксида углерода по связи Ta—C с образованием соединения **160**.



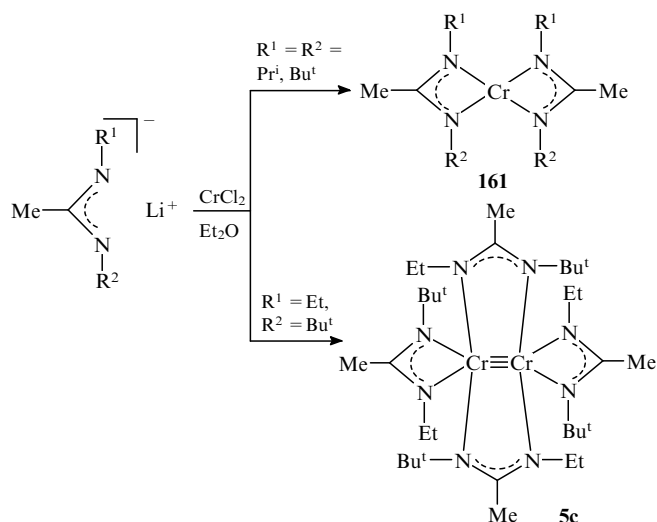
В заключение следует отметить, что амидинатные комплексы ванадия и тантала исследованы в качестве катализаторов полимеризации олефинов. Так, соединения **147** ($\text{X} = \text{THF}$), **148** и **149** проявляют высокую каталитическую активность при полимеризации этилена в присутствии MAO.^{133, 134} Активность танталового комплекса **149**, содержащего три хлоридных лиганда, составляет $470 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (см.¹³³), в то же время его триметилный аналог в этих условиях неактивен. Ванадиевые комплексы **147** ($\text{X} = \text{THF}$) демонстрируют значительно более низкую активность ($\sim 10 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (см.¹³⁴), при этом молекулярная масса полиэтилена составляет 80 кДа. В то же время активность ванадиевого комплекса **148**, включающего тридентатный амидинатный лиганд, близка по величине ($447 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) к активности танталового производного **149**.

г. Элементы шестой группы (Cr, Mo, W)

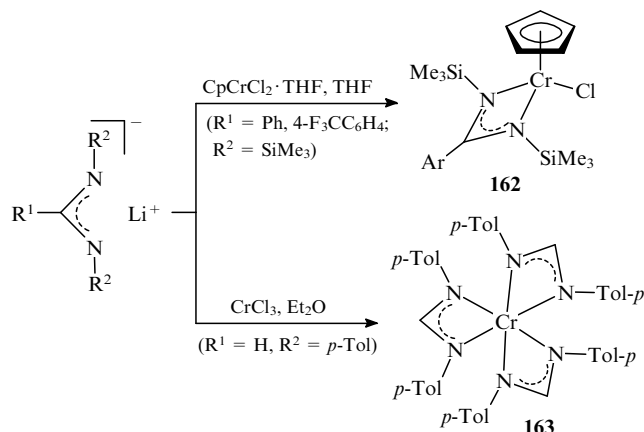
С 1994 г. в литературе было опубликовано семь работ, посвященных амидинатным комплексам металлов 6 группы. Особый интерес представляют необычные структуры производных хрома, в которых наблюдаются очень короткие связи Cr—Cr (1.84–1.96 Å).^{135, 136}

Большинство описанных амидинатных комплексов хрома и молибдена было получено по стандартной методике — реакцией литевой амидинатной соли и соответствующих галогенидов металлов или металлоорганических галогенсодержащих комплексов.^{24, 135, 137–139}

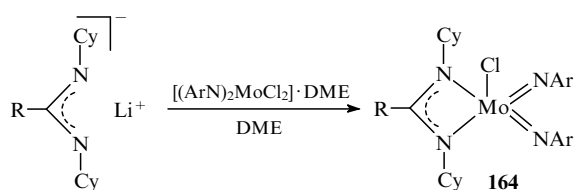
При взаимодействии двухвалентных соединений хрома с амидинатами, содержащими объемные заместители (Pr^i , Bu^t) у обоих атомов азота, образуются моноядерные бис(амидинатные) производные **161**; в случае менее стерически затрудненных амидинатных солей получают биядерные комплексы **5c** с кратной связью $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$.¹³⁵ Выходы соединений **161** и **5c** составляют 50–60%.



Аналогичным способом были синтезированы моно- (**162**) и трис(амидинатные) (**163**) комплексы хрома,¹³⁷

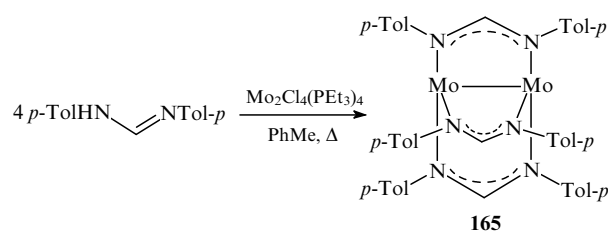


а также производные молибдена **164**.¹³⁸



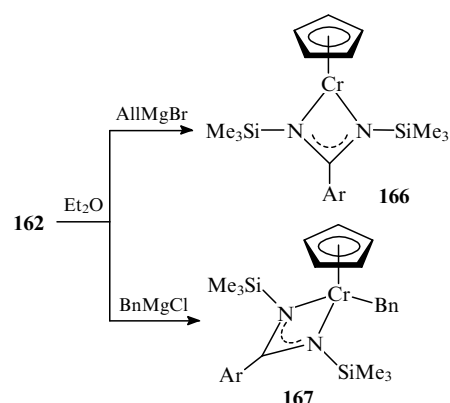
$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}; \text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3$; DME — диметоксизтан.

Биядерные трис(амидинатные) комплексы молибдена **165** образуются при нагревании в толуоле тетраакс(фосфин-хлоридного)производного молибдена с четырехкратным стехиометрическим количеством амидина.¹³⁹ По данным РСА связь $\text{Mo}-\text{Mo}$ в комплексе **165** одинарная.

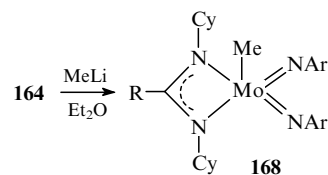


Химические свойства амидинатных комплексов металлов 6 группы к настоящему времени изучены очень мало. В литературе описаны лишь реакции замещения хлоридных лигандов в комплексах хрома **162** и молибдена **164** под действием реактивов Гриньяра или алкиллития.^{137, 138}

При действии аллилмагнибромидом происходит восстановление соединения **162** до производного $\text{Cr}(\text{II})$ **166**, в то время как бензильный реактив Гриньяра замещает хлоридный лиганд с образованием комплекса **167** (см.¹³⁷).



Реакция молибденовых комплексов **164** с метиллитием приводит к метилзамещенному амидинатному комплексу **168**.



$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}; \text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3$.

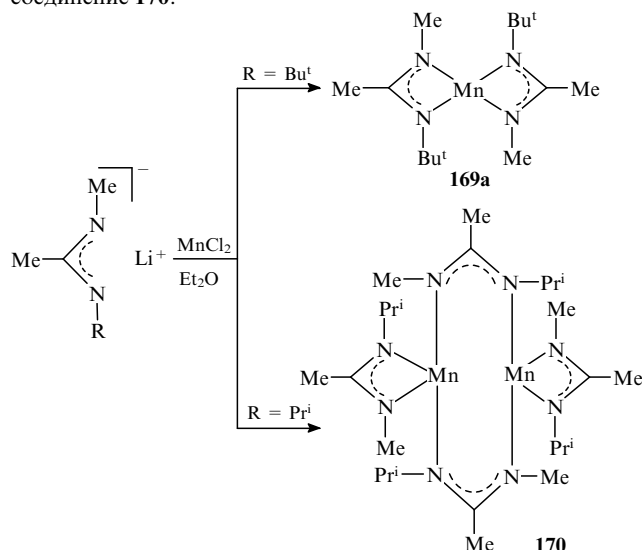
За последнюю декаду не было синтезировано ни одного нового амидинатного производного вольфрама. Более ранние результаты обобщены в обзорах^{8,9}.

д. Элементы седьмой группы (Mn, Re, Tc)

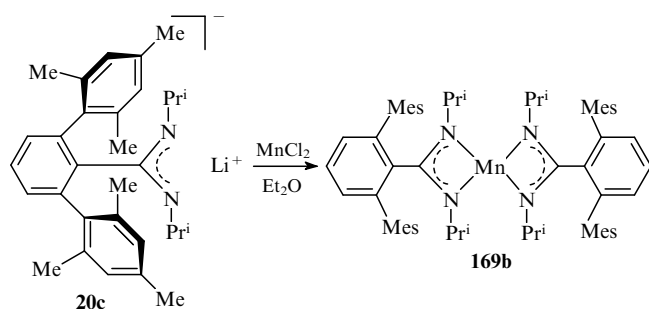
Исследования амидинатных комплексов металлов 7 группы немногочисленны. Ранние работы были посвящены в основном результатам рентгеноструктурных исследований (см., например, обзор⁸). Однако в недавно опубликованной статье⁸³ упоминалось об использовании бис(амидинатных) комплексов марганца в качестве исходных соединений для осаждения методом CVD из газовой фазы.

Все известные бис(амидинатные) комплексы $\text{Mn}(\text{II})$ синтезированы взаимодействием амидинатов лития с MnCl_2 .^{83, 140} При использовании в этой реакции амидинатного лиганда, содержащего объемный *трет*-бутильный заместитель при атоме азота, синтезировано моноядерное

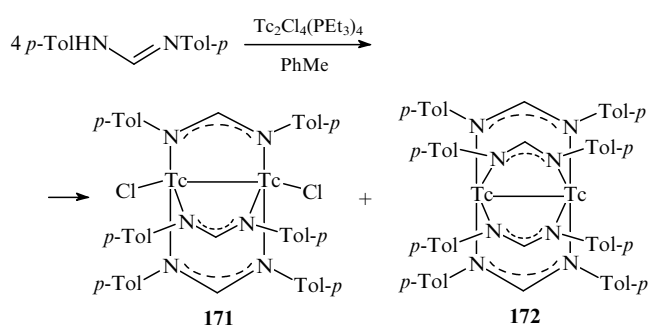
бис(амидинатное) производное **169a**, а в случае стерически менее загруженной изопропильной группы — биядерное соединение **170**.



Однако если исходная соль содержит пространственно затрудненный заместитель у атома углерода амидинатного фрагмента (например, 2,6-димезитилфенил в комплексе **20c**), также образуется биспроизводное **169b**. Выходы соединений **169a,b** и **170** колеблются от низких до умеренных.



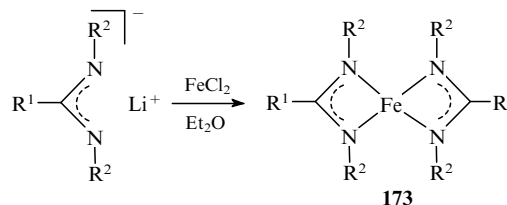
Биядерные трис- (**171**) и тетракис(амидинатные) (**172**) производные технеция были получены при нагревании тетракис(фосфинхлоридного) производного дитехнеция с 4 экв. амидина.¹³⁹



е. Элементы восьмой группы (Fe, Ru, Os)

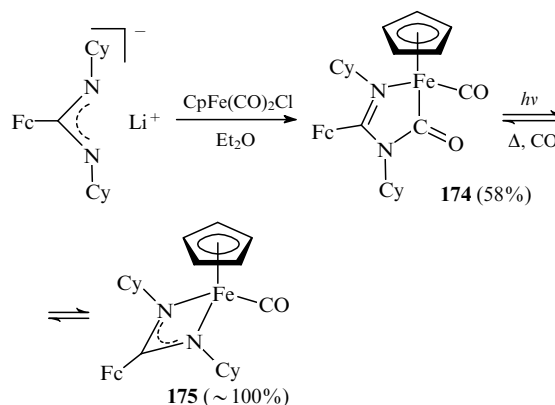
Последние 10 лет химия амидинатных комплексов металлов 8 группы успешно развивается. В первую очередь это относится к амидинатным производным рутения, широко применяющимся в качестве катализаторов реакций Хараша и Тсуи–Троста.¹⁰ Способы получения и химические свойства таких комплексов изложены в недавно опубликованном обзоре¹⁰, поэтому в настоящей работе рассматриваться не будут.

Исследование амидинатных комплексов железа концентрировалось в основном на синтезе бис(амидинатных) производных Fe(II), содержащих объемные хиральные амидинатные лиганды, а также ферроценильные заместители.^{43, 83, 140–142} С использованием в качестве исходных соединений литиевых амидинатных солей и дихлорида железа с удовлетворительным выходом получены комплексы **173**.

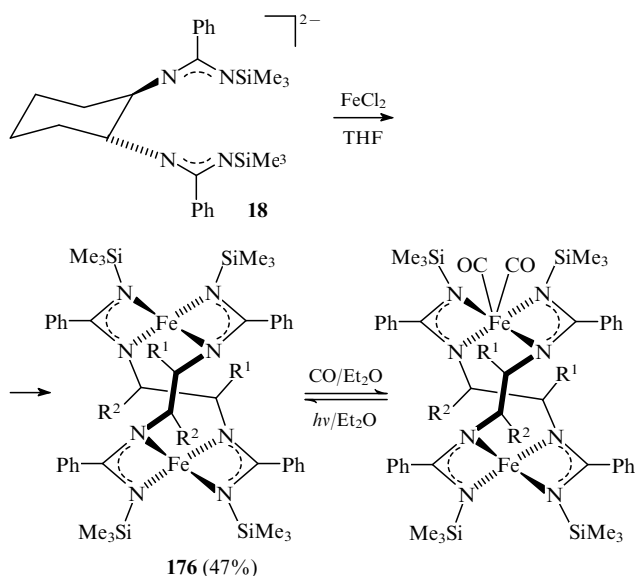


$R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Bu}^t$; $R^1 = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (Fc), $R^2 = \text{Cy}$;
 $R^1 = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $R^2 = \text{Pr}^i$.

Однако с комплексом $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ферроцилзамещенный амидинат лития образует соединение **174** — продукт внедрения одной из карбонильных групп по связи Fe–N.¹⁴² Облучение производного **174** УФ-светом приводит к амидинатному комплексу **175**, который при нагревании в атмосфере CO превращается в исходный комплекс **174**.



Авторами работы⁴³ синтезирован хиральный биядерный комплекс железа **176**. Оказалось, что для этого комплекса также характерно обратимое присоединение CO-лиганда.



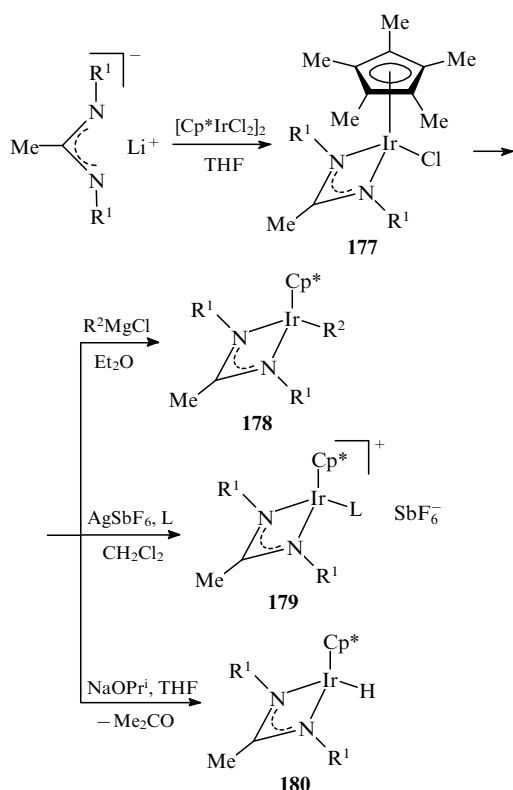
$R^1 - R^2 = (\text{CH}_2)_4$.

В этом случае, однако, карбонильная группа входит в координационное окружение атома железа, а не внедряется по связи Fe—N.

За последнюю декаду не было синтезировано ни одного нового амидинатного производного осмия. Данные по химии амидинатных комплексов железа и осмия, полученные до 1994 г., можно найти в обзорах ^{8,9}.

ж. Элементы девятой группы (Co, Rh, Ir)

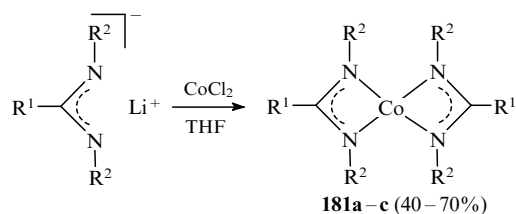
Со времени опубликования работ ^{8,9,18,143}, посвященных синтезу и реакционной способности амидинатных комплексов родия, в литературе появилось одно полноценное систематическое исследование ¹⁴⁴ по химии амидинатных комплексов металлов 9 группы. Авторы синтезировали производные иридия **177** и изучили их свойства. Для получения комплексов **177** в качестве исходных соединений были использованы ацетамидинаты лития и хлорсодержащий иридиевый комплекс.



$R^1 = \text{Pr}^i, \text{Cy}; R^2 = \text{Me, Et, Bn}; L = \text{Py, CO}.$

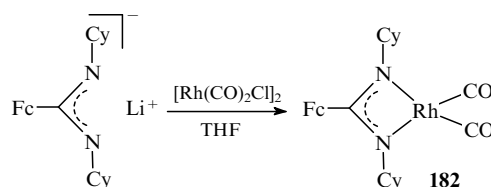
Действием эквимольных количеств реактивов Гриньяра на соединения **177** с хорошими выходами (> 70%) были получены соответствующие моноалкильные производные **178**. В присутствии таких легко координирующихся с металлом соединений, как пиридин или CO, соединения **177** реагируют с AgSbF_6 с образованием катионных комплексов **179**; в отсутствие таких лигандов иридиевый интермедиат распадается. Необычно протекает реакция соединения **177** с изопропилом натрия: вместо ожидаемых изопропоксидных производных образовались гидридные комплексы **180**. Очевидно, в изопропоксидном интермедиате происходит β -гидридный сдвиг с элиминированием ацетона.

В последние годы были синтезированы как обычные бис(амидинатные) производные кобальта **181a,b**, так и их аналог **181c**, содержащий пространственно затрудненный 2,6-димезитилфенильный заместитель в амидинатном лиганде. ^{83,140,142}



$R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Pr}^i$ (a); Bu^t (b); $R^1 = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3, R^2 = \text{Pr}^i$ (c).

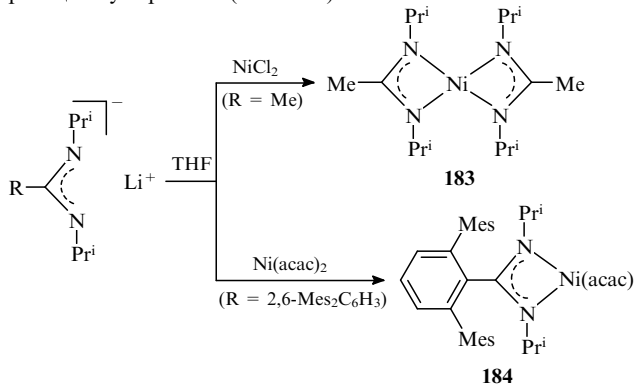
Из рутениевых амидинатных комплексов к настоящему времени описано ¹⁴² соединение **182**.



Комплексы **181a,b** и **182** применяют в качестве исходных компонентов для получения металлоксидных пленок. ⁸³

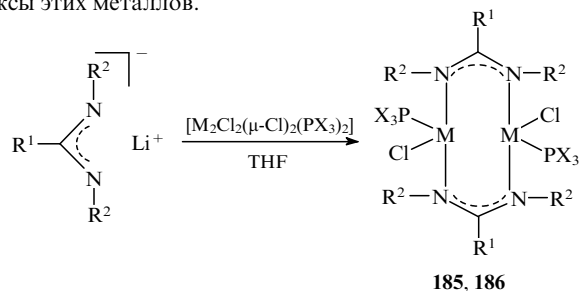
з. Элементы десятой группы (Ni, Pd, Pt)

Химия амидинатных комплексов металлов 10 группы не претерпела существенных изменений за последнее десятилетие. Небольшое число новых комплексов было синтезировано с использованием соответствующих литиевых амидинатных солей. ^{83,140,145} Так, взаимодействием литиевой соли с хлоридом никеля получено никелевое бис(амидинатное) производное **183**, а с бис(ацетилацетонатом) — моноамидинатный комплекс **184**. Выходы продуктов в данных реакциях умеренные (40–60%).



акас — ацетилацетонат.

Большой ряд биядерных комплексов палладия (**185**) и платины (**186**), содержащих два мостиковых амидинатных лиганда, синтезирован аналогичным методом. ¹⁴⁵ В качестве реагентов были взяты хлорсодержащие фосфиновые комплексы этих металлов.

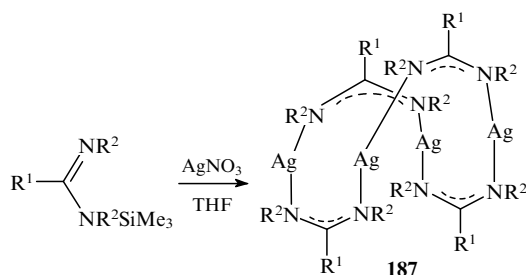


185: $M = \text{Pd}; X_3 = \text{Et}_3, \text{Bu}_3^n, \text{Me}_2\text{Ph}; R^1 = \text{H, Me}; R^2 = \text{Ph, } p\text{-Tol, } 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4;$
186: $M = \text{Pt}; X_3 = \text{Bu}_3^n, \text{Me}_2\text{Ph}; R^1 = \text{H}; R^2 = \text{Ph}.$

Химические свойства амидинатных производных **183**–**186** мало изучены. В качестве примера практического использования амидинатных комплексов элементов 10 группы можно упомянуть применение соединений **183** и **184** в качестве исходных компонентов для получения оксидных пленок.⁸³

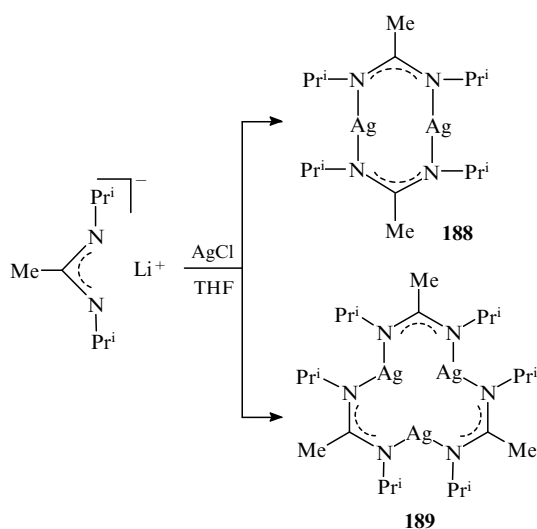
II. Элементы одиннадцатой группы (Cu, Ag, Au)

Из амидинатных производных металлов 11 группы к настоящему времени известны в основном гомолептические комплексы состава $[M(R^2NC(R^1)NR^2)]_n$ ($n = 1-4$). Основной метод получения таких комплексов состоит в реакции метатезиса между триметилсилильными производными амидинатов и неорганическими солями металлов.^{146, 147} Для комплексов серебра **187**, полученных этим способом, наиболее типично тетраэдрное строение.^{8, 147}

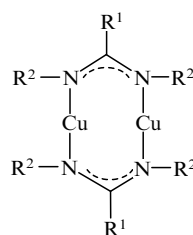
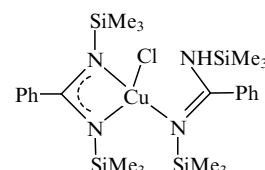


$R^1 = \text{Me}, \text{Pr}^n, \text{Bu}^n, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}$;
 $R^2 = \text{Ph}, 4\text{-Bu}^n\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$.

Для серебра известны также биядерные (**188**) и триядерные (**189**) производные, синтезируемые реакцией AgCl с литиевыми солями амидинатов.⁸³



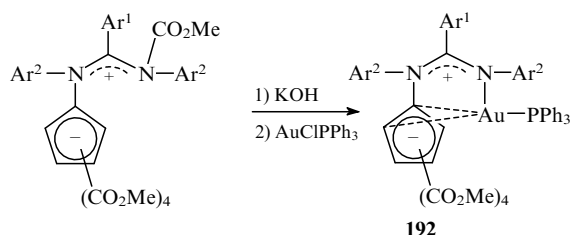
Биядерная структура характерна и для амидинатных комплексов меди. Авторами работы¹⁴⁶ синтезированы бис-(амидинатные) производные **190**, содержащие мостиковые лиганды. Моноядерный комплекс **191**, полученный при взаимодействии литиевой соли амидината с дихлоридом меди,¹⁴⁶ является исключением из этого структурного ряда. В процессе его синтеза необходимо использовать в качестве растворителя влажный ацетонитрил.

**190****191**

$R^1 = \text{H}, R^2 = 4\text{-Bu}^n\text{C}_6\text{H}_4$; $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Pr}^i$; $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{SiMe}_3$.

Амидинатные комплексы меди **190**, **191** были исследованы как катализаторы полимеризации карбодиимидов¹⁴⁶ и метилметакрилата.¹⁴⁸ Полимеризация карбодиимидов в присутствии этих комплексов идет без обрыва цепей, т.е. наблюдается живая полимеризация; причем катализаторы имеют близкие значения активности как в инертной атмосфере, так и в присутствии кислорода. Выходы полимеров составляют 70–90%.

Необычные амидинатные комплексы золота, содержащие хиральные цикlopentadiенильные лиганды с *N*-донорной боковой цепью, были недавно получены Минкиным с соавт.^{149–151} При обработке цвиттер-ионных цикlopentadiенильных лигандов раствором щелочи с последующим добавлением Ph_3PAuCl с высокими выходами образуются комплексы **192**.

**192**

$\text{Ar}^1 = \text{Ph}, \text{Ar}^2 = p\text{-Tol}$; $\text{Ar}^1 = 1\text{-нафтил}; \text{Ar}^2 = m\text{-Tol}, o\text{-Tol}$.

По данным РСА в этих соединениях металл координирован по σ -типу с атомом азота амидинатного лиганда, т.е. комплексы **192** можно отнести к структурному типу **B** (см. раздел II). Кроме того, наблюдается координация металла с π -системой цикlopentadiенильного лиганда по η^2 -типу, что необычно для цикlopentadiенильных производных золота.

Амидинатные комплексы меди и серебра находят практическое применение в качестве исходных компонентов для получения оксидных пленок.⁸³

Ссылки на более ранние работы по химии амидинатных комплексов металлов 11 группы можно найти в обзоре⁸.

IV. Заключение

Завершая обзор современного состояния исследований амидинатных комплексов переходных и непереходных элементов, можно сделать следующие выводы. Достаточно большое число публикаций по этой тематике за последнее десятилетие свидетельствует, что химия этих соединений не исчерпала своих потенциальных ресурсов, а продолжает активно развиваться. Очевидно, что эта тенденция сохранится и в ближайшем будущем. Хотя с 1994 г. в литературе не появилось сведений ни об одном принципиально новом способе синтеза амидинатных комплексов металлов, разработанные к настоящему времени синтетические методы позволяют получать практически любые амидинатные производные. Большинство известных на сегодняшний день

амидинатных комплексов металлов имеет мооядерное строение. Однако для производных поздних переходных металлов (подгруппы никеля и меди), а также для катионных амидинатных комплексов алюминия характерны би- и полиядерные структуры. Основные практические применения амидинатных комплексов относятся к катализу полимеризации олефинов (в том числе стереоконтролируемому синтезу блок-сополимеров) и карбодимидов, а также к катализу других органических реакций, что успешно продемонстрировали амидинатные комплексы рутения.

Можно выделить несколько возможных направлений развития исследований в этой области. Амидинатные комплексы ранних переходных металлов 4 и 5 групп могут оказаться неплохими катализаторами фиксации азота. Если рассматривать группы элементов, то наиболее перспективными для дальнейших исследований являются амидинатные комплексы металлов 4, 8, 13 групп и лантанидов. Биядерные амидинатные комплексы, а также металлоорганические кластеры с амидинатными лигандами, которые на сегодняшний день изучены очень мало, могут проявить необычную реакционную способность и как реагенты, и как катализаторы в различных химических превращениях. Кроме того, амидинатные лиганды перспективны в синтезе летучих металлоорганических соединений, использующихся при получении металлических покрытий и мембран. Успешное развитие этой области обусловлено целым рядом факторов: доступностью исходных соединений и наличием удобных методов синтеза амидинатных комплексов, а также термической устойчивостью последних, даже в тех случаях, когда аналогичные металлоценовые производные лабильны.

Таким образом, данная работа продемонстрировала значительный потенциал амидинатных комплексов непременных и переходных элементов как с точки зрения теоретической металлоорганической химии, так и в плане их прикладного использования.

Литература

1. *Comprehensive Organometallic Chemistry. Vol. II.* (Eds G. Wilkinson, E.W. Abel, F.G.A. Stone). Pergamon Press, Oxford, 1995
2. B.M. Trost, D.L. Van Vranken. *Chem. Rev.*, **96**, 395 (1996)
3. S. Bräse, S. Dahmen, F. Lauterwasser, N.E. Leadbeater, E.L. Sharp. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **12**, 1849 (2002)
4. P.I. Richards, A. Steiner. *Inorg. Chem.*, **43**, 2810 (2004)
5. V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser. *Chem. Rev.*, **103**, 283 (2003)
6. A. Williams, I.T. Ibrahim. *Chem. Rev.*, **81**, 589 (1981)
7. *The Chemistry of Amidines and Imidates. Vol. 2.* (Eds S. Patai, Z. Rappoport). Wiley Interscience, New York, 1991
8. J. Barker, M. Kilner. *Coord. Chem. Rev.*, **133**, 219 (1994)
9. F.T. Edelman. *Coord. Chem. Rev.*, **137**, 403 (1994)
10. H. Nagashima, H. Kondo, T. Hayashida, Y. Yamaguchi, M. Gondo, S. Masuda, K. Miyazaki, K. Matsubara, K. Kirchner. *Coord. Chem. Rev.*, **245**, 177 (2003)
11. V. Yu. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro. *Chem. Rev.*, **102**, 1771 (2002)
12. Т.Б. Михайлова, Е.В. Пахмутова, А.Е. Малков, И.Ф. Голованева, А.А. Сидоров, И.Г. Фомина, Г.Г. Александров, В.Н. Икорский, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко, И.И. Моисеева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1994 (2003)
13. Ю.Н. Кукушкин. *Реакционная способность координационных соединений*. Химия, Ленинград, 1987
14. W.W. Schoeller, A. Sundermann, M. Reiher. *Inorg. Chem.*, **38**, 29 (1999)
15. J. Ramos, V. Cruz, A. Munoz-Escalona, J. Martinez-Salazar. *Polymer*, **42**, 7275 (2001)
16. D.M. Grove, G. van Koten, H.J.C. Ubbels, K. Vrieze, L.C. Niemann, C.H. Stam. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 717 (1986)
17. Л.Г. Кузьмина, Н.Г. Бокий, Ю.Т. Стручков, В.И. Минкин, Л.П. Олехнович, И.Е. Михайлов. *Журн. структ. химии*, **18**, 122 (1977)
18. P. Piraino, G. Bruno, G. Tresoldi, G. Faraone, G. Bombieri. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2391 (1983)
19. Г.А. Душенко, И.Е. Михайлов, Г. Рек, Б. Шульц, А. Жунке, В.И. Минкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 852 (2001)
20. D. Stalke, M. Wedler, F.T. Edelman. *J. Organomet. Chem.*, **431**, C1 (1992)
21. J.-K. Buijink, M. Noltemeyer, F.T. Edelman. *Z. Naturforsch., B*, **46**, 1328 (1991)
22. T. Chivers, A. Downard, M. Parvez. *Inorg. Chem.*, **38**, 4347 (1999)
23. D. Doyle, Y.K. Gun'ko, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4093 (2000)
24. F.A. Cotton, L.M. Daniels, D.J. Maloney, C.A. Murillo. *Inorg. Chim. Acta*, **242**, 31 (1996)
25. M.G.B. Drew, J.D. Wilkins. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1579 (1974)
26. A.F.M.J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, A.L. Spek, A.J.M. Duisenberg. *Organometallics*, **1**, 1066 (1982)
27. K. Burgess, H.D. Holden, B.F.G. Johnson, J. Lewis. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1199 (1983)
28. P.G. Lenhert, C.M. Lukehart, P.D. Sotiropoulos, K. Srinivasan. *Inorg. Chem.*, **23**, 1807 (1984)
29. S. Hao, S. Gambarotta, C. Bensimon, J.J.H. Edema. *Inorg. Chim. Acta*, **213**, 65 (1993)
30. S. Hao, P. Berno, R.K. Minhas, S. Gambarotta. *Inorg. Chim. Acta*, **244**, 37 (1996)
31. R. Tsuzuki, Y. Iwakura. *J. Org. Chem.*, **30**, 2665 (1965)
32. J. Porner, L. Miginiac. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 994 (1974)
33. G. Fraenkel, S. Dayagi, S. Kobayashi. *J. Phys. Chem.*, **72**, 953 (1968)
34. J.A.R. Schmidt, J. Arnold. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2890 (2002)
35. G.D. Whitener, J.R. Hagadorn, J. Arnold. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1249 (1999)
36. M.L. Cole, P.C. Junk. *J. Organomet. Chem.*, **666**, 55 (2003)
37. R.T. Boeré, R.T. Oakley, R.W. Reed. *J. Organomet. Chem.*, **331**, 161 (1987)
38. M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelman, U. Behrens. *J. Organomet. Chem.*, **388**, 21 (1990)
39. M. Wedler, F. Knösel, U. Pieger, M. Noltemeyer, F.T. Edelman, H.-D. Amberger. *Chem. Ber.*, **125**, 2171 (1992)
40. A. Lisovskii, M. Botoshansky, M.S. Eisen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1692 (2001)
41. U. Kilmann, M. Noltemeyer, F.T. Edelman. *J. Organomet. Chem.*, **443**, 35 (1993)
42. M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H.-G. Schmidt, D. Stalke, F.T. Edelman. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 894 (1990)
43. H. Kawaguchi, T. Matsuo. *Chem. Commun.*, 958 (2002)
44. J.-F. Li, L.-H. Weng, X.-H. Wei, D.-S. Liu. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1401 (2002)
45. C.-T. Chen, C.-A. Huang, Y.-R. Tzeng, B.-H. Huang. *Dalton Trans.*, 2585 (2003)
46. A. Xia, H.M. El-Kaderi, M.J. Heeg, C.H. Winter. *J. Organomet. Chem.*, **682**, 224 (2003)
47. M. Westerhausen, H.-D. Hausen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **615**, 27 (1992)
48. A.R. Sadique, M.J. Heeg, C.H. Winter. *Inorg. Chem.*, **40**, 6349 (2001)
49. M.P. Coles, R.F. Jordan. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8125 (1997)
50. Пат. 5777120 США; *Chem. Abstr.*, **129**, 261038 (1997)
51. G. Talarico, P.H.M. Budzelaar. *Organometallics*, **19**, 5691 (2000)
52. J. Grundy, M.P. Coles, P.B. Hitchcock. *J. Organomet. Chem.*, **662**, 178 (2002)
53. Y. Zhou, D.S. Richeson. *Inorg. Chem.*, **35**, 2448 (1996)
54. S. Dagorne, R.F. Jordan, V.G. Young Jr. *Organometallics*, **18**, 4619 (1999)
55. S. Dagorne, I.A. Guzei, M.P. Coles, R.F. Jordan. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 274 (2000)
56. J. Barker, N.C. Blacker, P.R. Phillips, N.W. Alcock, W. Errington, M.G.H. Wallbridge. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 431 (1996)
57. Y. Zhou, D.S. Richeson. *Inorg. Chem.*, **35**, 1423 (1996)

58. R.Jefferson, M.F.Lappert, B.Prokai, B.P.Tilley. *J. Chem. Soc., A*, 1584 (1966)
59. R.Jefferson, M.F.Lappert. *Intra-Sci. Chem. Rep.*, **7**, 123 (1973)
60. C.Ergezinger, F.Weller, K.Dehnicke. *Z. Naturforsch., B*, **43**, 1621 (1988)
61. B.Clare, N.Sarker, R.Shoemaker, J.R.Hagadorn. *Inorg. Chem.*, **43**, 1159 (2004)
62. D.Abeysekera, K.N.Robertson, T.S.Cameron, J.A.C.Clyburne. *Organometallics*, **20**, 5532 (2001)
63. M.P.Coles, D.C.Swenson, R.F.Jordan, V.G.Young Jr. *Organometallics*, **16**, 5183 (1997)
64. M.P.Coles, D.C.Swenson, R.F.Jordan, V.G.Young Jr. *Organometallics*, **17**, 4042 (1998)
65. D.Kottmair-Maieron, R.Lechler, J.Weidlein. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **593**, 111 (1991)
66. R.P.Davies, D.J.Linton, P.Schooler, R.Snaith, A.E.H.Wheatley. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 619 (2001)
67. R.J.Meier, E.Koglin. *J. Phys. Chem., A*, **105**, 387 (2001)
68. R.J.Meier, E.Koglin. *Comput. Mat. Sci.*, **27**, 133 (2003)
69. G.Talarico, P.H.M.Budzelaar, A.W.Gal. *J. Comput. Chem.*, **21**, 39, (2000)
70. G.Talarico, P.H.M.Budzelaar, V.Barone, C.Adamo. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 99 (2000)
71. Пат. 2295393 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **124**, 128461273 (1996)
72. *Thin Film Processes II*. (Eds J.L.Vossen, W.Kern). Academic Press, Boston, 1991
73. A.Ochi, H.K.Bowen, W.E.Rhine. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **121**, 663 (1998)
74. R.Riedel, A.Greiner, G.Miehe, W.Dressler, H.Fuess, J.Bill, F.Aldinger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 603 (1997)
75. Y.Zhou, D.S.Richeson. *Inorg. Chem.*, **36**, 501 (1997)
76. H.H.Karch, P.A.Schlüter, M.Reisky. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 433 (1998)
77. H.H.Karch, P.A.Schlüter, F.Bienlein, M.Herker, E.Witt, A.Sladek, M.Heckel. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 295 (1998)
78. S.R.Foley, C.Bensimon, D.S.Richeson. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10359 (1997)
79. Y.Zhou, D.S.Richeson. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10850 (1996)
80. K.B.Aubrecht, M.A.Hillmyer, W.B.Tolman. *Macromolecules*, **35**, 644 (2002)
81. S.R.Foley, G.P.A.Yap, D.S.Richeson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1663 (2000)
82. W.E.Piers, D.J.H.Emslie. *Coord. Chem. Rev.*, **233**, 131 (2002)
83. B.S.Lim, A.Rahtu, J.-S.Park, R.G.Gordon. *Inorg. Chem.*, **42**, 7951 (2003)
84. Y.Luo, Y.Yao, Q.Shen, J.Sun, L.Weng. *J. Organomet. Chem.*, **662**, 144 (2002)
85. K.B.Aubrecht, K.Chang, M.A.Hillmyer, W.B.Tolman. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **39**, 284 (2001)
86. M.Wedler, H.W.Roesky, F.T.Edelmann. *J. Organomet. Chem.*, **345**, C1 (1988)
87. J.Zhang, R.Y.Ruan, Z.H.Shao, R.F.Cai, L.H.Weng, X.G.Zhou. *Organometallics*, **21**, 1420 (2002)
88. K.Kincaid, C.P.Gerlach, G.R.Giesbrecht, J.R.Hagadorn, G.D.Whitener, A.Shafir, J.Arnold. *Organometallics*, **18**, 5360 (1999)
89. Пат. 5777120 США; *Chem. Abstr.*, **138**, 14101 (2003)
90. J.-F.Li, S.-P.Huang, L.-H.Weng, D.-S.Liu. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 810 (2003)
91. H.W.Roesky, B.Meller, M.Noltemeyer, H.G.Schmidt, U.Scholz, G.M.Sheldrick. *Chem. Ber.*, **121**, 1403 (1988)
92. A.Littke, N.Sleiman, C.Bensimon, D.S.Richeson, G.P.A.Yap, S.J.Brown. *Organometallics*, **17**, 446 (1998)
93. C.Averbuj, E.Tish, M.S.Eisen. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8640 (1998)
94. R.Gómez, R.Duchateau, A.N.Chernega, J.H.Teuben, F.T.Edelmann, M.L.H.Green. *J. Organomet. Chem.*, **491**, 153 (1995)
95. J.R.Hagadorn, M.J.McNevin, G.Wiedenfled, R.Shoemaker. *Organometallics*, **22**, 4818 (2003)
96. R.Gómez, R.Duchateau, A.Chernega, A.Meetsma, F.T.Edelmann, J.H.Teuben, M.L.H.Green. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 217 (1995)
97. Y.Zhang, E.K.Reeder, R.J.Keaton, L.R.Sita. *Organometallics*, **23**, 3512 (2004)
98. P.J.Stewart, A.J.Blake, P.Mountford. *J. Organomet. Chem.*, **564**, 209 (1998)
99. P.J.Stewart, A.J.Blake, P.Mountford. *Inorg. Chem.*, **36**, 3616 (1997)
100. J.R.Babcock, C.Incarvito, A.L.Rheingold, J.C.Fettinger, L.R.Sita. *Organometallics*, **18**, 5729 (1999)
101. L.R.Sita, J.R.Babcock. *Organometallics*, **17**, 5228 (1998)
102. K.C.Jayaratne, L.R.Sita. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 958 (2000)
103. R.J.Keaton, K.C.Jayaratne, D.A.Henningsen, L.A.Koterwas, L.R.Sita. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6197 (2001)
104. D.A.Kissounko, J.C.Fettinger, L.R.Sita. *Inorg. Chim. Acta*, **345**, 121 (2003)
105. D.A.Kissounko, Y.Zhang, M.B.Harney, L.R.Sita. *Adv. Synth. Cat.*, **347**, 426 (2005)
106. J.R.Hagadorn. *Chem. Commun.*, 2144 (2001)
107. J.R.Hagadorn, J.Arnold. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1729 (1998)
108. D.Fenske, E.Hartmann, K.Dehnicke. *Z. Naturforsch., B*, **43**, 1611 (1988)
109. R.J.Keaton, L.R.Sita. *Organometallics*, **21**, 4315 (2002)
110. R.J.Keaton, L.A.Koterwas, J.C.Fettinger, L.R.Sita. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5932 (2002)
111. D.A.Kissounko, A.Epshteyn, J.C.Fettinger, L.R.Sita. *Organometallics*, **25**, 531 (2006)
112. J.R.Hagadorn, J.Arnold. *Organometallics*, **17**, 1355 (1998)
113. M.B.Harney, R.J.Keaton, L.R.Sita. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4536 (2004)
114. D.A.Kissounko, J.C.Fettinger, L.R.Sita. *J. Organomet. Chem.*, **683**, 29 (2003)
115. D.A.Kissounko, L.R.Sita. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5946 (2004)
116. R.J.Keaton, K.C.Jayaratne, J.C.Fettinger, L.R.Sita. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12909 (2000)
117. K.C.Jayaratne, R.J.Keaton, D.A.Henningsen, L.R.Sita. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10490 (2000)
118. K.C.Jayaratne, L.R.Sita. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10754 (2001)
119. R.J.Keaton, L.R.Sita. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9070 (2002)
120. Y.Zhang, R.J.Keaton, L.R.Sita. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9062 (2003)
121. Пат. 5502128 США; *Chem. Abstr.*, **124**, 344444 (1996)
122. Пат. 5707913 США; *Chem. Abstr.*, **128**, 115368 (1998)
123. D.Liguori, F.Grisi, I.Sessa, A.Zambelli. *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 164 (2003)
124. Y.Zhang, D.A.Kissounko, J.C.Fettinger, L.R.Sita. *Organometallics*, **22**, 21 (2003)
125. Y.Zhang, L.R.Sita. *Chem. Commun.*, 2358 (2003)
126. Y.Zhang, R.J.Keaton, L.R.Sita. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8746 (2003)
127. P.J.Stewart, A.J.Blake, P.Mountford. *Organometallics*, **17**, 3271 (1998)
128. A.E.Guiducci, A.R.Cowley, M.E.G.Skinner, P.Mountford. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1392 (2001)
129. M.J.R.Brandsma, E.A.C.Brussee, A.Meetsma, B.Hessen, J.H.Teuben. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1867 (1998)
130. P.Berno, S.Hao, R.Minhas, S.Gambarotta. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7417 (1994)
131. E.A.C.Brussee, A.Meetsma, B.Hessen, J.H.Teuben. *Organometallics*, **17**, 4090 (1998)
132. D.Y.Dawson, J.Arnold. *Organometallics*, **16**, 1111 (1997)
133. J.M.Decker, S.J.Geib, T.Y.Meyer. *Organometallics*, **18**, 4417 (1999)
134. Пат. 2001064316 Япония; *Chem. Abstr.*, **127**, 134235150 (1998)
135. A.R.Sadique, M.J.Heeg, C.H.Winter. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7774 (2003)
136. A.Bino, F.A.Cotton, W.Kaim. *Inorg. Chem.*, **18**, 3566 (1979)
137. A.J.Gallant, K.M.Smith, B.O.Patrick. *Chem. Commun.*, 2914 (2002)
138. H.Hao, C.Cui, G.Bai, H.W.Roesky, M.Noltemeyer, H.-G.Schmidt, Y.Ding. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 1660 (2000)
139. F.A.Cotton, G.T.Jordan, C.A.Murillo, J.Su. *Polyhedron*, **16**, 1831 (1997)
140. J.A.R.Schmidt, J.Arnold. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3454 (2002)
141. J.R.Hagadorn, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **36**, 132 (1997)

142. J.R.Hagadorn, J.Arnold. *J. Organomet. Chem.*, **637**, 521 (2001)
143. W.Rigby, H.-B.Lee, P.M.Bailey, J.A.McCleverty, P.M.Maitlis. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 387 (1979)
144. R.D.Simpson, W.J.Marshall. *Organometallics*, **16**, 3719 (1997)
145. A.Singhal, V.K.Jain, M.Nethaji, A.G.Samuelson, D.Jayaprakash, R.J.Butcher. *Polyhedron*, **17**, 3531 (1998)
146. K.Shibayama, S.Seidel, B.M.Novak. *Macromolecules*, **30**, 3159 (1997)
147. S.J.Archibald, N.W.Alcock, D.H.Busch, D.R.Whitcomb. *J. Clust. Sci.*, **11**, 261 (2000)
148. K.Shibayama. *Polym. J.*, **35**, 711 (2003)
149. И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, В.И.Минкин. *Рос. хим. журн.*, 776 (2004)
150. G.A.Dushenko, I.E.Mikhailov, O.E.Kompan, A.Zschunke, G.Reck, B.Schulz, C.Mugge, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 127 (1997)
151. G.A.Dushenko, I.E.Mikhailov, A.Zschunke, G.Reck, B.Schulz, C.Mugge, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 67 (1999)

PRINCIPAL TRENDS IN CHEMISTRY OF AMIDINATE COMPLEXES OF MAIN-GROUP AND TRANSITION ELEMENTS

D.A.Kissounko, M.V.Zabalov, G.P.Brusova, D.A.Lemenovskii

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland

20742 College Park, MD, USA, Fax +1(301)314-9121

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939-8846

Main lines of investigations of complexes containing amidinate ligands are analysed and their role in modern organometallic chemistry is shown. The nature of the element—amidinate ligand bond is considered based on X-ray structural data and quantum-chemical calculations. The methods for the synthesis of amidinate complexes of elements of Groups 1 to 15 of the Periodic Table and their chemical properties are described. The problems related to the use of such compounds in organic synthesis and as olefin polymerisation catalysts are discussed in detail. Prospects in this field of chemistry are presented. Bibliography — 151 references.

Received 27th June 2005